Studien zur Synthese phosphanfunktionalisierter helikal chiraler Polyisocyanate als Organokatalysatoren

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation, eingereicht von

Dipl.-Ing. Nina Brigitte Zipf aus Groß-Gerau

TECHNISCHE UNIVERSITÄT DARMSTADT

Studien zur Synthese phosphanfunktionalisierter helikal chiraler Polyisocyanate als Organokatalysatoren

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte **Dissertation**, eingereicht von

Dipl.-Ing. Nina Brigitte Zipf

aus Groß-Gerau

Referent: Prof. Dr. Michael Reggelin

Korreferent: Prof. Dr. Boris Schmidt

Tag der Einreichung: 19. Mai 2010

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Juli 2010

Darmstadt 2010

D 17

Für meine Familie,

insbesondere für meinen Großvater Hans Zipf

„Sono ancora confuso, ma a un livello superiore.“

„Ich bin immer noch verwirrt, aber auf einem höheren Niveau.“

Enrico Fermi
1901–1954

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Reggelin am Clemens Schöpf–Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit April 2005 durchgeführt.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Michael Reggelin für die Betreuung meiner Arbeit danken: für sein in mich gesetztes Vertrauen sowie für seine Unterstützung bei der Promotion und darüber hinaus. Seine stete Begeisterungsfähigkeit und seine unkomplizierte Art haben dazu beigetragen, dass es für mich immer ein Vergnügen war, Teil des AK Reggelin zu sein.

Mit Anna Karina Möller hatte ich das Glück, an die weltbeste Laborkollegin zu geraten, der ich hiermit für unsere gute Teamarbeit sowohl im Labor als auch darüber hinaus, die Einführung in die Welt der fleischfressenden Pflanzen und ihre Eigenschaft, zu jeder Gelegenheit den passenden Kommentar parat zu haben danken möchte.

Ein großer Dank geht an meinen immer gut gelaunten Labornachbarn Manuel Hamburger in der „Informationszentrale“ des AK Reggelin für seine großzügige Hilfsbereitschaft, seinen Humor und seinen unerschütterlichen Optimismus.

Danke Anna Karina und Manuel, schon jetzt vermisse ich die schöne, gemeinsam mit Euch verbrachte Zeit!

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Reggelin danke ich für die angenehme Zusammenarbeit, die stete Hilfsbereitschaft und für die vielen kurzweiligen Stunden zu den vielfältigsten Gelegenheiten in der Küche und auf dem Fluchtbalkon.

Dank an den AK Thiele, insbesondere an Dr. Christina Thiele für die Aufnahme der NMR-Spektren zur Verfolgung der „Rawal-Reaktion“ und die Durchsicht des Rotationskapitels sowie an Benjamin Böttcher für die Aufnahme der 1,1-ADEQUATE-NMR-Spektren und seine ständige Bereitschaft zur Lösung kniffliger Analytikprobleme.

PD Dr. Stefan „Lemmi“ Immel danke ich herzlich für die Durchführung der DFT-Rechnungen, wertvolle Computertipps und die Durchsicht des „Rawal-Kapitels“.

Dank an die Service- und Analytik-Abteilungen des Clemens Schöpf-Instituts und des AK Reggelin für die Aufnahme unzähliger NMR-, Massen- und IR-Spektren sowie von Elementaranalysen und für die Bearbeitung von HPLC-, GPC- sowie MPLC-Proben.

Ich danke meinen Hauptvertiefern Lena Arnold und Jakob Schilling sowie den vielen F-Praktikantinnen und Praktikanten, die Präparate für mich angefertigt haben.

Unserer Sekretärin Gerda Schwinn danke ich dafür, dass sie als gute Seele des Arbeitskreises unauffällig für einen reibungslosen Ablauf aller organisatorischen Belange sorgte.

Dank an PD Dr. Reinhard „Meusi“ Meusinger für seine Initiative des wöchentlichen „Einlaufs“, informative Ostalgie-Veranstaltungen und sein WeiVo-Engagement.

Vielen Dank an meine Mentorin Ines zum Hebel für hilfreiche Gespräche und die Einblicke in ihr Unternehmen.

Meiner Familie und meinen Freunden danke ich für vielfältige Formen der Aufmunterung.

Meinen Eltern Elke und Wolfgang Zipf sowie meiner Schwester Hanna Zipf kann ich gar nicht genug für ihre vorbehaltlose Unterstützung in allen Lebenslagen danken.

Mein größter Dank geht an meinen Verlobten Christian Breuer, der immer für mich da ist, mich in all meinen Aktivitäten unterstützt und mich stets mit aufbauender Musik versorgt.

Nicht zuletzt danke ich Anna Karina Möller, Vibeke Petersen, Johannes Scholz, Christian Breuer und Hanna Zipf für die sorgfältige Durchsicht der vorliegenden Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis ..... **viii**

Verzeichnis der Schemata ..... **x**

Tabellenverzeichnis ..... **xv**

Abkürzungsverzeichnis ..... **xvi**

1 Einleitung **1**

2 Stand der Forschung **13**

2.1 Synthese von Isocyanaten **13**

2.1.1 Isocyanate aus Aminen 13

2.1.2 Isocyanate aus Carbonsäurederivaten 15

2.1.3 Alternative Synthesemethoden 15

2.2 Synthese von Polyisocyanaten **16**

2.2.1 Anionische Polymerisation von Isocyanaten 16

2.2.2 Koordinative Polymerisation von Isocyanaten 18

2.3 Struktur der Polyisocyanate **20**

2.4 Optisch aktive Polyisocyanate **22**

2.4.1 Homopolymere 22

2.4.2 Copolymere 25

2.5 Katalyse mit funktionalisierten helikal chiralen Polymeren **28**

2.5.1 Helikal chirale funktionalisierte Polyisocyanate 28

2.5.2 Helikal chirale funktionalisierte Polytriarylmethylmethacrylate 33

2.6 Chiralitätstransfer **35**

2.6.1 Geminaler Diaryleffekt 36

2.6.2 Kontrolle konfigurationslabiler Achsen 39

2.7 Phosphanhaltige Katalysatoren **42**

3 Zielsetzung **49**

4 Ergebnisse ... 53

4.1 Alkylsubstituierte Isocyanate ... 53

4.1.1 Retrosynthetische Analyse ... 53

4.1.2 Synthese des Dimesylazids **133** ... 54

4.1.3 Synthese des Bisphosphanoxidamins **130** in einer Eintopfsequenz ... 57

4.1.4 Fertigstellung der Synthese des alkylischen Monomers **128** ... 60

4.1.5 Polymerisationsversuche mit dem alkylsubstituierten Monomer **128** ... 61

4.2 Arylsubstituierte Isocyanate ... 68

4.2.1 Erste retrosynthetische Analyse ... 68

4.2.2 Triflatroute zur Synthese der arylischen Monomere **155** ... 70

4.2.3 Zweite retrosynthetische Analyse ... 73

4.2.4 Synthese phosphansubstituierter Boronsäurederivate ... 75

4.2.5 Kupplungsversuche mit den phosphanfunktionalisierten Boronsäurederivaten ... 76

4.2.6 Diels-Alder-Strategie zum Aufbau des zweiten Arylrings ... 79

4.2.7 Synthese der Acetylenkomponenten **192** und **193** ... 81

4.2.8 Aufbau des zweiten Arylrings mit Hilfe der Diels-Alder-Strategie ... 84

4.2.9 NMR-Untersuchungen der Reaktionen mit dem Rawal-Dien ... 98

4.2.10 Eingeschränkte Rotation um die Biarylachse ... 101

4.2.11 Fertigstellung der Synthesen der arylsubstituierten Isocyanate ... 108

4.2.12 Polymerisationsversuche mit den arylsubstituierten Isocyanaten ... 110

5 Zusammenfassung und Ausblick ... 123

6 Experimenteller Teil ... 135

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen ... 135

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer anionischen Polymerisation (AAV1) ... 140

6.3 Synthese von *n*-Hexylisocyanat 61 ... 143

6.4 Kontrollpolymerisationen mit *n*-Hexylisocyanat 61 ... 144

6.4.1 Synthese von Poly-*n*-hexylisocyanat poly-**61**CN mit NaCN als Initiator ... 144

6.4.2 Synthese von Poly-*n*-hexylisocyanat poly-**61**CN mit NaCN als Initiator in Anwesenheit von Triphenylphosphanoxid 145

6.4.3 Synthese von Poly-*n*-hexylisocyanat poly-**61**DPM mit Na-DPM **42** als Initiator 145

6.4.4 Synthese von Poly-*n*-hexylisocyanat poly-**61**NMe_2 mit $CpTiCl_2NMe_2$ als Katalysator 147

6.4.5 Synthese von Poly-*n*-hexylisocyanat poly-**61**DPEDA mit Li-DPEDA **270** als Initiator 148

6.5 Synthese von 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat 64 149

6.5.1 Synthese von 1-Methoxymethyl-3-nitrophenol **256** 149

6.5.2 Synthese von 3-Methoxymethyloxyphenylamin **258** 150

6.5.3 Synthese von 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** 151

6.6 Synthese des Trimers 268 152

6.7 Kontrollpolymerisationen mit 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat 64 153

6.7.1 Synthese von Poly-3-methoxymethyloxyphenylisocyanat poly-**64**Pip mit Li-Pip **41** als Initiator 153

6.7.2 Synthese von Poly-3-methoxymethyloxyphenylisocyanat poly-**64**Me mit MeLi als Initiator 153

6.7.3 Versuch der Synthese von Poly-3-methoxymethyloxy-phenylisocyanat poly-**64**NMe_2 mit $CpTiCl_2NMe_2$ als Katalysator 157

6.8 Synthese von 3-Methoxyphenylisocyanat 260 158

6.9 Synthese von (3-Methoxyphenyl)-carbaminsäuremethylester 267 159

6.10 Kontrollpolymerisationen mit 3-Methoxyphenylisocyanat 260 159

6.10.1 Synthese von Poly-3-methoxyphenylisocyanat poly-**260**Pip mit Li-Pip **41** als Initiator in Anwesenheit von Triphenylphosphanoxid 159

6.10.2 Synthese von Poly-3-methoxyphenylisocyanat poly-**260**Me mit MeLi als Initiator 160

6.10.3 Synthese von Poly-3-methoxyphenylisocyanat poly-**260**DPM mit Na-DPM **42** als Initiator 161

6.10.4 Synthese von Poly-3-methoxyphenylisocyanat poly-**260**DPEDA mit Li-DPEDA **270** als Initiator 163

6.11 Kontrollpolymerisation von 3-[*(R)*-1-*sec*-Butoxy]-phenylisocyanat 63 mit Li-Pip 41 als Initiator 165

6.12 Synthese des alkylischen Monomers 2,2-Bis[(diphenyl-phosphanoyl)methyl]-1-isocyanatoheptan 128 ... 166

6.12.1 Synthese von 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-heptanol **138** ... 166

6.12.2 Synthese von 2,2-Dimethyl-5-(hydroxymethyl)-5-pentyl-1,3-dioxan **137** ... 167

6.12.3 Synthese von (2,2-Dimethyl-5-pentyl-1,3-dioxan-5-yl)-methylmethansulfonat **136** ... 168

6.12.4 Synthese von 5-(Azidomethyl)-2,2-dimethyl-5-pentyl-1,3-dioxan **135** ... 170

6.12.5 Synthese von 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-azidoheptan **134** ... 172

6.12.6 Synthese von 2,2-Bis[(methansulfonyloxy)methyl]-1-azidoheptan **133** ... 173

6.12.7 Synthese von 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-aminoheptan **131** ... 174

6.12.8 2,2-Bis[(diphenyl-phosphanoyl)methyl]-1-aminoheptan **130** ... 176

6.12.9 Untersuchung der Folgeprodukte bei der Iminophosphoranbildung ... 177

6.12.10 Synthese von 2,2-Bis[(diphenyl-phosphanoyl)methyl]-1-isocyanatoheptan **128** ... 179

6.13 Polymerisationsversuche mit dem alkylischen Monomer 128 ... 181

6.13.1 Homopolymerisationsversuche mit NaCN als Initiator ... 181

6.13.2 Homopolymerisationsversuche mit Na-DPM **42** als Initiator ... 184

6.13.3 Versuch der koordinativen Polymerisation mit $CpTiCl_2NMe_2$ als Katalysator ... 186

6.13.4 Copolymerisationsversuche mit *n*-Hexylisocyanat **61** mit NaCN als Initiator ... 186

6.14 Synthese der MOM-geschützten Iodnitrophenole 169 und 170 ... 188

6.14.1 Synthese von 2-Iod-5-nitrophenol **167** ... 188

6.14.2 Synthese von 1-Iod-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **169** ... 189

6.14.3 Synthese von 2-Iod-4-nitrophenol **168** ... 190

6.14.4 Synthese von 2-Iod-1-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **170** ... 191

6.15 Synthese der THP-Boronsäure 160a ... 192

6.15.1 Synthese von 2-Phenoxy-tetrahydropyran **162a** ... 192

6.15.2 Synthese von 2-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-phenylboronsäure **160a** ... 193

6.16 Triflatroute ... 194

6.16.1 Synthese von 2-Methoxymethyloxy-4-nitrobiphenyl-2'-ol **171** 194

6.16.2 Synthese von 2-(Methoxymethyloxy)-4-nitrobiphenyl-2-yl-trifluoromethansulfonat **175** 196

6.16.3 Versuch der Synthese von 2-(methoxymethyloxy)-4-nitrobiphenyl-2'-yl)diphenylphosphanboran **176a** 197

6.16.4 Versuch der Synthese von (2-Methoxymethyloxy-4-nitro-biphenyl-2'-yl)-diphenyl-phosphanoxid **176b** 198

6.17 Synthese der phosphanfunktionalisierten Boronsäurederivate 199

6.17.1 Synthese von (2-Bromophenyl)-diphenylphosphan **182** 199

6.17.2 Synthese von (2-Bromophenyl)-diphenylphosphanboran **183** 200

6.17.3 Synthese von 2-(Diphenylphosphanboran)-phenylboronsäure **184** 200

6.17.4 Synthese von Diphenyl-[2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-phosphan **186** 202

6.17.5 Synthese von [Diphenyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)phosphonio]trihydroborat **185** 204

6.18 Kupplungsversuche mit den phosphanfunktionalisierten Boronsäurederivaten 205

6.18.1 Versuch der Synthese von [(2-(Methoxymethyloxy)-4-nitrobiphenyl-2'-yl)diphenylphosphonio]trihydroborat **187** 205

6.18.2 Synthese von (2-Methoxymethyloxy-4-nitro-biphenyl-2'-yl)-diphenyl-phosphanoxid 176b mit Diphenyl-[2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-phosphan **186** 206

6.19 Synthese der phosphanoxidfunktionalisierten Acetylene 192 und 193 208

6.19.1 Synthese von (2-Methoxymethyloxy-4-nitro-phenylethinyl)-trimethylsilan **200** 208

6.19.2 Synthese von 1-Ethinyl-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **198** 209

6.19.3 Synthese von 1-(Diphenyl-phosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **192** 211

6.19.4 Synthese von (2-Methoxymethyloxy-5-nitrophenylethinyl)-trimethyl silan **201** 214

6.19.5 Synthese von 1-Ethinyl-2-methoxymethyloxy-5-nitrobenzen **199** 215

6.19.6 Synthese von 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobenzen **193** 217

6.20 Aufbau des zweiten Arylrings durch Reaktion mit Danishefsky-Dienen 218

6.20.1 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobiphenyl-4'-ol **206** 218

6.20.2 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitro-4'-pentyloxybiphenyl **194** 221

6.20.3 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobiphenyl-4'-ol **207** 222

6.20.4 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitro-4'-pentyloxybiphenyl **195** 224

6.21 Synthese des Rawal-Diens 212 226

6.21.1 Synthese von 4-(Dimethylamino)-3-buten-2-on **220** 226

6.21.2 Synthese von *(E)*-1-Dimethylamino-3-*tert*-butyldimethylsiloxy-1,3-butadien **212** 226

6.22 Aufbau des zweiten Arylrings durch Reaktion mit dem Rawal-Dien 212 227

6.22.1 Reaktion von 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **192** mit dem Rawal-Dien **212** und nachfolgende Pentylierung 227

6.22.2 Reaktion von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobiphenyl-4'-ol **207** mit dem Rawal-Dien **212** und nachfolgende Pentylierung 231

6.22.3 Reaktion von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobiphenyl-4'-ol **207** mit dem Rawal-Dien **212** - Reaktionsabbruch mit DBU 235

6.23 In situ NMR-Untersuchungen der Reaktion zwischen 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen 192 und dem Rawal-Dien 212 236

6.24 Reduktion der Nitroverbindungen und Isocyanatsynthesen 240

6.24.1 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl-4-ylamin **248** 240

6.24.2 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** 242

6.24.3 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-6'-pentyloxybiphenyl-4-ylamin **250** 245

6.24.4 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-6'-pentyloxybiphenyl **254** 247

6.24.5 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl-5-ylamin **252** 248

6.24.6 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-5-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **197** 250

6.25 Synthese von [2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl-4-yl]-carbaminsäuremethylester 263 251

6.26 Polymerisationsversuche mit dem arylischen Monomer 196 253

6.26.1 Homopolymerisationsversuche mit Li-Pip **41** als Initiator 253

6.26.2 Copolymerisationsversuche mit Li-Pip als Initiator 255

6.26.3 Homopolymerisationsversuche mit MeLi als Initiator 257

6.26.4 Copolymerisationsversuche mit MeLi als Initiator 258

6.26.5 Homopolymerisationsversuche mit Na-DPM **42** als Initiator 259

6.26.6 Homopolymerisationsversuche mit Li-DPEDA **270** als Initiator 260

6.27 Polymerisationsversuche mit dem arylischen Monomer 254 262

6.27.1 Homopolymerisationsversuche mit Li-Pip **41** als Initiator 262

6.27.2 Homopolymerisationsversuche mit Na-DPM **42** als Initiator 264

6.27.3 Homopolymerisationsversuche mit Li-DPEDA **270** als Initiator 265

7 Anhang 267

7.1 Literatur und Anmerkungen 267

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Enantiomere eines Stoffes mit unterschiedlicher Wirkung im menschlichen Körper: Dextromethorphan D-**1** wirkt als Antitussivum, während Levomethorphan L-**1** ein starkes Analgetikum ist. 1

Abbildung 1.2: Immobilisierung katalytisch aktiver Zentren auf Polymermatrizen: **a** *random-coil*, *single-site;* **b** *random-coil*, *multiple-site;* **c** stereoreguläres Polymer (violette Ellipsen: katalytisch aktive Zentren). 7

Abbildung 1.3: Beispiele für statische helikal chirale Polymere: ein Polymethacrylat poly-**15**, ein Polychinoxalin poly-**16** sowie ein Polyisocyanid poly-**17**. 10

Abbildung 1.4: Beispiele für dynamische helikal chirale Polymere: ein Polysilan poly-**18**, ein Polyacetylen poly-**19** sowie ein Polyisocyanat poly-**20**. 11

Abbildung 2.1: Anionische Initiatoren für die Polymerisation von Isocyanaten. 17

Abbildung 2.2: **a** Polyamidrückgrat der Polyisocyanate; **b** Amidresonanz. 20

Abbildung 2.3: **a** Rechts- und linksgängige Helix; **b** Polyisocyanatrückgrat mit Helixumkehrpunkten. 20

Abbildung 2.4: 8/3-Helix eines Polyisocyanats. 21

Abbildung 2.5: Abnehmender Drehwert bei zunehmender Entfernung des Stereozentrums in der Seitenkette vom Helixrückgrat. 24

Abbildung 2.6: Drehwerte des Copolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**61** in Abhängigkeit des *sergeant*-Gehalts. 25

Abbildung 2.7: *Majority rule*-Copolymere. 27

Abbildung 2.8: Idee des Chiralitätstransfers innerhalb des Konzepts der Verwendung funktionalisierter helikal chiraler Polymere als Organokatalysatoren. 36

Abbildung 2.9: Geminaler Diaryleffekt induziert durch verschiedene Chiralitätselemente. 39

Abbildung 2.10: Voraussetzungen für das Vorliegen konfigurationsstabiler axial chiraler Biarylmoleküle **91**; Biphenol **92** als Beispiel eines konfigurativ labilen Biaryls; Beispiele für konfigurativ stabile Biarylsysteme: **93** und **94**. 40

Abbildung 2.11: Kontrolle von *tropos*-Biarylachsen durch verschiedene Chiralitätselemente. 42

Abbildung 2.12: Variationsmöglichkeiten bei Phosphorverbindungen durch unterschiedliche Substitution. 43

Abbildung 2.13: Mono-, bi- und polydentate Phosphorverbindungen sowie Kombination von phosphorhaltigen Gruppen mit anderen koordinierenden funktionellen Gruppen im gleichen Molekül. 43

Abbildung 2.14: Beispiele erfolgreich als Liganden in der asymmetrischen Metallkatalyse eingesetzter Phosphorverbindungen. 45

Abbildung 2.15: Sowohl in der Metall- als auch in der Organokatalyse erfolgreiche Phosphorverbindungen. 46

Abbildung 3.1: Geplante Zielpolymere mit verschiedenen Methoden des Chiralitätstransfers. 49

Abbildung 4.1: Zu synthetisierendes Aminobisphosphan **131** und dazu analoges Amin **132**. 54

Abbildung 4.2: Unterschiedliche Anordnung der Biarylseitenketten bezüglich des Helixrückgrates je nach Position der Isocyanatgruppe. 69

Abbildung 4.3: Zu Beginn der Arbeiten literaturbekannte phosphanfunktionalisierte Boronsäurederivate **180** und **181**. 74

Abbildung 4.4: Strukturelle Ähnlichkeit der Danishefsky-Diene **189** und **211** mit dem Rawal-Dien **212**. 87

Abbildung 4.5: Mesomere Grenzstrukturen der Acetylene **192** und **193** sowie des Rawal-Diens **212** zur Verdeutlichung der elektronischen Eigenschaften dieser Edukte. 95

Abbildung 4.6: ^{31}P-NMR-Spektren der Reaktion des Acetylens **192** (100 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.) mit dem Rawal-Dien **212** (115 mg, 0.50 mmol, 2.0 Äq.) in Toluol-d_8 (50°C, 500 MHz). Das Spektrum bei 0.0 h wurde mit weniger Scans aufgenommen, weshalb es ein schlechteres Signal/Rauschen-Verhältnis besitzt und die Intensität nicht mit den übrigen Spektren vergleichbar ist. 99

Abbildung 4.7: Aus den 2D-NMR-Spektren postuliertes vinylisches Strukturfragment. 99

Abbildung 4.8: ^{1}H-NMR-Spektrum der Nitroverbindung **194** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K; L: Lösungsmittelsignale; die zu den jeweiligen Molekülgruppen gehörenden Signale sind in der entsprechenden Farbe markiert). 101

Abbildung 4.9: Bei eingeschränkter Rotation um die Biarylachse in den neu synthetisierten Biarylverbindungen werden die MOM-Methylenprotonen (blau) sowie die Phenylringe am Phosphor (rot) untereinander jeweils diastereotop. 102

Abbildung 4.10: Ausschnitte der temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren der Nitroverbindung **194** (500 MHz, DMSO-d_6). 102

Abbildung 4.11: Freie Aktivierungsenthalpien und Halbwertszeiten einer *atropos*-Verbindung **249** und von BINOL **94**. 105

Abbildung 4.12: Bei eingeschränkter Rotation um die Biarylachse in den neu synthetisierten dreifach *ortho*-substituierten Biarylverbindungen werden die MOM-Methylenprotonen (blau), die Protonen innerhalb der Pentylkette (grün) sowie die Phenylringe am Phosphor (rot) untereinander jeweils diastereotop. 106

Abbildung 4.13: Ausschnitte der temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren der dreifach *ortho*-substituierten Nitroverbindung **221** (500 MHz, DMSO-d_6). 107

Abbildung 4.14: Beim Abbruch der Polymerisationsversuche von Monomer **196** entstehende Methylcarbamate. 113

Abbildung 4.15: Li-DPEDA **270**, ein meist für die anionische Polymerisation von Polytriarylmethylmethacrylaten eingesetzter Inititiator. 118

Abbildung 5.1: Verdeutlichung der eingeschränkten Rotation um die Biarylachse, Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums der Nitroverbindung **194** bei 300 K (DMSO-d_6, 500 MHz). 132

Verzeichnis der Schemata

Schema 1.1: Methoden zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen. 2

Schema 1.2: Vergleich eines *random-coil*, *multiple-site*-Katalysators poly-**10** mit seinem niedermolekularen Analogon *(R)*-**11** in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **12**. 8

Schema 1.3: Beispiel eines von L. Pu verwendeten Polybinaphthol-Katalysators poly-**14** für die asymmetrisch katalysierte Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **12**.[41] 9

Schema 2.1: Synthese von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen-Äquivalenten. 13

Schema 2.2: Synthese von Isocyanaten aus Aminen mit Hilfe von MDI **28**. 14

Schema 2.3: Synthese von Isocyanaten durch Curtius-Umlagerung von Carbonsäureaziden **31**. 15

Schema 2.4: Anionische Polymerisation und Trimerisierung von Isocyanaten. 16

Schema 2.5: Mechanismus der Polymerisation mit Na-Naph **44**. 18

Schema 2.6: Titanvermittelte lebende Polymerisation von Polyalkylisocyanaten. 19

Schema 2.7: Mit chiralen Initiatorsystemen erhaltene Polyisocyanate. 23

Schema 2.8: Synthese des ersten optisch aktiven Polyisocyanats. 23

Schema 2.9: Beispiel für Chiralitätsverstärkung durch den kooperativen Effekt. 24

Schema 2.10: Statistisches *sergeant and soldier*-Copolymer aus *(R)*-DMHIC *(R)*-**20** und HIC **61**. 25

Schema 2.11: Synthese des phenolischen Titankomplexes poly-*(R)*-**63**-*co*-**65** · $TiCl_2$. 29

Schema 2.12: Einsatz des Titankomplexes poly-*(R)*-**63**-*co*-**65** · $TiCl_2$ als Katalysator in einer Diels-Alder-Addition. 29

Schema 2.13: Synthese des phosphansubstituierten Liganden poly-*(R)*-**20**-*co*-**70**. 30

Schema 2.14: Einsatz des Copolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**70** als Ligand in einer rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung. 31

Schema 2.15: Synthese des phosphansubstituierten Liganden poly-*(R)*-**20**-*co*-**74**. 31

Schema 2.16: Einsatz des Copolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**74** als Ligand in einer rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung. 32

Schema 2.17: Synthese einhändig helikaler Polytriarylmethylmethacrylate. 33

Schema 2.18: Das Polymethacrylat poly-**78**-*co*-**79** als Ligand für Palladium in einer asymmetrischen Alkylierung. 34

Schema 2.19: Das pyridyl-*N*-oxid-substituierte Polymethacrylat poly-**82** als Organokatalysator in einer asymmetrischen Allylübertragung. 35

Schema 2.20: Komplexierung von RuL_x durch *(R)*-BINAP *(R)*-**85**. 37

Schema 2.21: Einsatz von *(R)*-BINAP *(R)*-**85** in einer enantioselektiven Hydrierung. 37

Schema 2.22: Geminaler Diaryleffekt bei TADDOLen. 38

Schema 2.23: Einsatz eines Titankomplexes des TADDOLs **89** als Katalysator in der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **12**. 38

Schema 2.24: Rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydrierung von Itaconsäuredimethylester **96** mit Diphosphitliganden **95**. 41

Schema 2.25: Industrielle Prozesse unter Verwendung asymmetrischer phosphanhaltiger Katalysatoren. 44

Schema 2.26: Beispiele für durch Phosphorverbindungen katalysierte organokatalytische Umsetzungen. 45

Schema 2.27: Aza-Morita-Baylis-Hillman-Reaktion katalysiert durch das bifunktionelle Biaryl **115**. 47

Schema 2.28: Einsatz auf BINOL basierender chiraler Phosphorsäuren in der Transfer-Hydrierung von Iminen. 47

Schema 2.29: Diastereoselektive Allylierung mit einem Phosphanoxid als Organokatalysator. 48

Schema 3.1: Retrosynthetische Zerlegung des Zielpolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**128** in seine Monomere und strukturelle Verwandtschaft mit dppp-Dioxid **124**. 50

Schema 3.2: Retrosynthetische Zerlegung des Zielpolymers poly-*(R)*-**63**-*co*-**129** in seine Monomere und Vergleich mit dem Organokatalysator **115**. 51

Schema 4.1: Retrosynthese des Zielpolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**128**. 53

Schema 4.2: Synthese des Triols **138** aus Heptanal **139**. 54

Schema 4.3: Synthese des Acetonids **137** aus dem Triol **138**. 55

Schema 4.4: Synthese des Acetonidazids **135** über eine zweistufige Reaktionssequenz bzw. weniger erfolgreiche direkte Synthese aus dem Acetonid **137**. 56

Schema 4.5: Entfernung der Acetalschutzgruppe und anschließende Umsetzung des Diolazids **134** zu Dimesylazid **133**. 56

Schema 4.6: Geplante weitere Umsetzung des Dimesylazids **133** zu dem Bisphosphanoxidamin **130**. 57

Schema 4.7: Synthese des Bisphosphanoxidamins **130** in einer vierschrittigen Eintopfsequenz aus Dimesylazid **133**. 58

Schema 4.8: Konkurrierende Reaktionspfade nach der Generierung des Iminophosphorans **141**. 59

Schema 4.9: Synthese des Isocyanats **128** unter Schotten-Baumann-Bedingungen. 60

Schema 4.10: Abreaktion des Isocyanats **128** zum Harnstoff **144** mit Wasser aus der Luft. 60

Schema 4.11: Polymerisation von HIC **61** als Kontrollexperiment parallel zu den Polymerisationsversuchen mit dem neuartigen Monomer **128**. 61

Schema 4.12: Synthese von HIC **61** aus *n*-Hexylamin **145** unter Schotten-Baumann-Bedingungen. 61

Schema 4.13: Erfolgreiche Polymerisation von HIC **61** in Anwesenheit von Triphenylphosphanoxid. 62

Schema 4.14: Entstehung des Methylcarbamats **147** beim Abbruch der Polymerisation mit methanolischer Salzsäure. 63

Schema 4.15: Synthese des Initiators Na-DPM **42**. 64

Schema 4.16: Erfolgreicher Initiationsschritt mit abschließender Protonierung zum Unimer **149** bei der Aufarbeitung; nicht stattfindende Kettenpropagation; Harnstoffbildung. 65

Schema 4.17: Retrosynthetische Analyse der biarylsubstituierten Zielpolymere poly-*(R)*-**63**-*co*-**129** mit einer Suzuki-Kupplung als Schlüsselschritt (R: H, Alkyl, *O*-Alkyl). 68

Schema 4.18: Zweistufige Synthese der MOM-geschützten Iodnitrophenole **169** und **170**. 70

Schema 4.19: Zweistufige Synthese der THP-geschützten Boronsäure **160a** aus Phenol **163a**. 70

Schema 4.20: Ligandenfreie Suzuki-Kupplung des MOM-geschützten Iodnitrophenols **169** mit der THP-Boronsäure **160a**. 71

Schema 4.21: Möglicher Mechanismus zur Umacetalisierung der MOM-Gruppe an die andere Phenolgruppe. 72

Schema 4.22: Synthese des MOM-geschützten Triflats **175**. 72

Schema 4.23: Versuch der Synthese des Phosphanborans **176a** bzw. des Phosphanoxids **176b** durch eine palladiumkatalysierte Substitution der Triflatgruppe in **175**. 73

Schema 4.24: Retrosynthetische Analyse der Nitrokomponenten **156**, bei der die Phosphanfunktionalität bereits vor Aufbau des Biarylsystems eingeführt wird. 74

Schema 4.25: Synthese der phosphanfunktionalisierten Boronsäurederivate **184**, **186** und **185**. 75

Schema 4.26: Versuch der Suzuki-Kupplung des MOM-geschützten Iodnitrophenols **169** mit der Boronsäure **184** unter ligandenfreien Bedingungen. 76

Schema 4.27: Versuch der Suzuki-Kupplung des MOM-geschützten Iodnitrophenols **169** mit dem Pinakolboronsäureester **185** unter Verwendung von $Pd(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$ als Katalysator. 77

Schema 4.28: Erfolgreiche Suzuki-Kupplung des MOM-geschützten Iodnitrophenols **169** mit dem Pinakolboronsäureester **186** unter Einsatz von PEPPSI™-IPr als Katalysator. 78

Schema 4.29: Beispiel für den von R. G. Carter publizierten Diels-Alder-Zugang zu Biarylen. 79

Schema 4.30: Übertragung der Diels-Alder-Strategie zum Aufbau von Biarylen auf diese Arbeit und neue Synthesestrategie für die Isocyanate **196** sowie **197**. 80

Schema 4.31: Retrosynthetische Analyse der Acetylene **192** und **193**. 80

Schema 4.32: Sonogashira-Kupplung der MOM-geschützten Iodnitrophenole **169** und **170** mit TMS-Acetylen. 81

Schema 4.33: Mechanismus der Reaktion zwischen den neu synthetisierten acetylenischen Dienophilen und dem TBS-Danishefsky-Dien **189**. 84

Schema 4.34: Erfolgreiche Diels-Alder-Reaktion zwischen den Acetylenen **192** bzw. **193** und dem TBS-Danishefsky-Dien **189**. 85

Schema 4.35: Diels-Alder-Reaktion mit direkt anschließender Pentylierung der im Molekül verbleibenden OH-Gruppe. 86

Schema 4.36: Diels-Alder-Reaktion des TMS-Danishefsky-Diens **211** mit dem Acetylen **192** mit anschließender Pentylierung. 87

Schema 4.37: Konkurrenzexperiment zur Bestimmung der relativen Reaktivität des Rawal-Diens **212** gegenüber dem TMS-Danishefsky-Dien **211**. 88

Schema 4.38: Reaktion des Rawal-Diens **212** mit einem Acetylen. 88

Schema 4.39: Zweistufige Synthese des Rawal-Diens **212**. 89

Schema 4.40: Produktspektrum der Reaktion des phosphansubstituierten Acetylens **192** mit dem Rawal-Dien **212** und der anschließenden Pentylierung. 89

Schema 4.41: Produktspektrum der Reaktion des phosphansubstituierten Acetylens **193** mit dem Rawal-Dien **212** und der anschließenden Pentylierung. 90

Schema 4.42: [4+2]-Cycloaddition des Rawal-Diens **212** mit den phosphansubstituierten Acetylenen **192** und **193** und aus den Intermediaten **226** sowie **227** nicht erklärbare Folgeprodukte. 91

Schema 4.43: Literaturbeispiel für ein formales [2+2]-Cycloadditionsprodukt **231** bei der Reaktion des Acetylens **228** mit dem elektronenarmen Dien **229**. 92

Schema 4.44: Weiterreaktion des Cyclobutenderivats **231** zu dem Biaryl **230** sowie dem Cyclooctatrien **232** bei erhöhter Temperatur. 92

Schema 4.45: Postulierter Mechanismus für die Abreaktion des Cyclobutenderivats **231** zu dem Biaryl **230**. 93

Schema 4.46: Mögliche Mechanismen für die Entstehung des 6'-OH-Derivats **225** sowie der 4'-NMe_2-Derivate **222** und **223**. 94

Schema 4.47: Möglicher Mechanismus für die Entstehung des 5'-NMe_2-Biaryls **224**. 95

Schema 4.48: Möglicher ionischer Mechanismus des Auftaktschrittes der postulierten Mechanismen zur Entstehung der unerwarteten Reaktionsprodukte. 96

Schema 4.49: Formaler 1,3-H-Shift mit Hilfe einer Base. 96

Schema 4.50: Reaktion des Acetylens **193** mit dem Rawal-Dien **212** und DBU- statt TBAF-Zugabe nach vollständigem Umsatz des Acetylens. 97

Schema 4.51: Reaktion zwischen dem Rawal-Dien **212** und dem Acetylen **192** ohne Basenzugabe nach vollständigem Umsatz des Acetylens. 97

Schema 4.52: Untersuchung der Reaktion des Acetylens **192** mit dem Rawal-Dien **212** durch NMR-Spektroskopie. 98

Schema 4.53: Reduktion der Nitrogruppe mit Wasserstoff, Palladium auf Kohle. 108

Schema 4.54: Harnstoffbildung bei der Isocyanatsynthese. 109

Schema 4.55: Synthese der arylsubstituierten Isocyanate. 109

Schema 4.56: Synthese der Referenzmonomere für Polymerisationsversuche mit arylsubstituierten Isocyanaten. 110

Schema 4.57: Erfolgreiche Polymerisation von 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in Anwesenheit von Triphenylphosphanoxid. 111

Schema 5.1: Erfolgreiche Synthese des neuen Isocyanats **128** aus dem Dimesylazid **133**. 123

Schema 5.2: Nicht erfolgreiche Homopolymerisationsversuche mit dem neuen Monomer **128**. 124

Schema 5.3: Übersicht über die Retrosyntheseansätze für die Schlüsselverbindungen **156** (R: H, *O*-Alkyl). 125

Schema 5.4: Zweistufige Synthese der MOM-geschützten Iodnitrophenole **169** und **170**. 126

Schema 5.5: Ligandenfreie Suzuki-Kupplung des Iodnitrophenols **169**, Umsetzung zum Triflat **175** sowie Versuch der Einführung der Phosphanfunktionalität. 126

Schema 5.6: Kupplungsversuche mit den neuen phosphansubstituierten Boronsäurederivaten. 127

Schema 5.7: Synthese der neuartigen phosphansubstituierten Acetylene **192** und **193**. 128

Schema 5.8: Erfolgreicher de novo Aufbau des zweiten Arylrings und direkt anschließende Pentylierung. 128

Schema 5.9: Produktspektrum der Reaktionen der Acetylene **192** und **193** mit dem Rawal-Dien **212** und mögliche Zwischenprodukte (rote Produkte: nicht kompatibel mit [4+2]-Cycloaddition). 129

Schema 5.10: Fertigstellung der Synthese einiger arylsubstituierter Isocyanate. 130

Schema 5.11: Nicht erfolgreiche Polymerisationsversuche mit dem neuen Isocyanat **196** (Ini: Li-Pip, MeLi, Na-DPM, Li-DPEDA). 130

Schema 5.12: Nicht erfolgreiche Copolymerisationsversuche mit dem neuen Isocyanat **196** und dem *sergeant* **63** (Ini: Li-Pip, MeLi). 131

Schema 5.13: Nicht erfolgreiche Polymerisationsversuche mit dem Isocyanat **254** (Ini: Li-Pip, Na-DPM, Li-DPEDA). 131

Schema 5.14: Polymerisation von Acetylenen **273**. 133

Schema 5.15: Die Helixkonformation des racemischen phosphorsäuresubstituierten Polyacetylens *rac*-poly-**274** wird durch ein chirales Amin R_3N^* in eine einheitliche Konformation geschaltet. 133

Schema 5.16: Mögliches Polyacetylen poly-**275** für die Anwendung als Organokatalysator. 134

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Typische Beispiele für Organokatalysatoren. 5

Tabelle 4.1: Homopolymerisationsversuche mit dem alkylischen Monomer **128** und die jeweils parallel durchgeführten Kontrollpolymerisationen mit HIC **61** 62

Tabelle 4.2: Copolymerisationsversuche des alkylischen Monomers **128** mit HIC **61** und Kontrollpolymerisation von HIC **61**. 66

Tabelle 4.3: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Entfernung der TMS-Schutzgruppe aus **200** und **201**. 82

Tabelle 4.4: Phosphanylierung der freien Acetylene **198** und **199**. 83

Tabelle 4.5: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_c, der Halbwertszeit τ_c sowie der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$ nach der Koaleszenzmethode für eine Auswahl der neu synthetisierten Biarylverbindungen auf der Grundlage der für die Protonen H^A und H^B bei unterschiedlichen Temperaturen erhaltenen ^{1}H-NMR-Signale. 104

Tabelle 4.6: Copolymerisationsversuche des arylischen Monomers **196** mit dem *sergeant* **63** und Kontrollpolymerisationen von 3-Methoxymethyloxy-phenylisocyanat **64**. 112

Tabelle 4.7: Homopolymerisationsversuche mit dem arylischen Monomer **196** und die jeweils parallel durchgeführten Kontrollpolymerisationen mit 3-Methoxymethyloxy-phenylisocyanat **64** bzw. mit 3-Methoxy-phenylisocyanat **260**. (Zeitgleich durchgeführte Versuche sind durch gestrichelte Linien abgetrennt.) 115

Tabelle 4.8: Homopolymerisationsversuche mit dem arylischen Monomer **254** und die jeweils parallel durchgeführten Kontrollpolymerisationen mit dem *sergeant* **63** bzw. mit 3-Methoxyphenylisocyanat **260**. 120

Abkürzungsverzeichnis

Äq.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl
CDI	*N,N'*-Carbonyldiimidazol
CHIRAPHOS	Bis(diphenylphosphino)butan
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHP	3,4-Dihydro-2*H*-pyran
DIOP	*O*-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan
DIPAMP	Bis[(2-methoxyphenyl)phenylphosphino]ethan
DMHIC	2,6-Dimethylheptylisocyanat
DPEDA	*N,N'*-Diphenylethylendiamin
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphan)butan
dppf	1,1′-Bis(diphenylphosphino)ferrocen
dppp-Dioxid	1,3-Bis(diphenylphosphoryl)propan
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektrosprayionisation
Et-BPE	1,2-Bis(2,5-diethylphospholano)ethan
Et-DuPHOS	1,2-Bis(2,5-diethylphospholano)benzen
FDA	U.S. Food and Drug Administration
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
HIC	*n*-Hexylisocyanat
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
Ini	Initiator
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazan
LDA	Lithiumdiisopropylamid

MDI	Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat
MeLi	Methyllithium
MOM	Methoxymethyl
MS	Massenspektrometrie
n. b.	nicht bestimmt
Na-BA	Natriumbenzanilid
Na-DPM	Natriumdiphenylmethanid
Na-Naph	Natriumnaphthalenid
*n*BuLi	*n*-Butyllithium
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
PDI	Polydispersitätsindex
PEPPSI™-IPr	*pyridine-enhanced precatalyst preparation, stabilisation and initiation*™
Pip	Piperidid
PMP	Pyrrolidinomethylpyrrolidin
PPTS	Pyridinium-*p*-toluolsulfonat
PS-Std.	Polystyrolstandards
R_F	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
SET	*single electron transfer* (Einelektronenübertragung)
Smp.	Schmelzpunkt
TADDOL	α,α,α',α'-Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
*t*BuLi	*tert*-Butyllithium
Tf	Triflat
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TMS	Tetramethylsilan
TRIP	3,3'-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl-hydrogenphosphat
Ts	Tosyl

1 Einleitung

In Patricia Cornwells Kriminalroman *Body of Evidence*[1] scheint eine Dame eines natürlichen Todes gestorben zu sein, da die Dosis des scheinbar kurz vor ihrem Tod eingenommenen frei verkäuflichen Antitussivums Robitussin bei weitem nicht letal gewesen ist. Als Wirkstoff enthält dieses Medikament enantiomerenreines Dextromethorphan D-**1** (Abbildung 1.1). Durch eine polarimetrische Analyse des Mageninhalts der Toten klärt sich schließlich, dass sie nicht das weitgehend harmlose Dextromethorphan D-**1**, sondern sein als starkes Analgetikum wirkendes Enantiomer Levomethorphan L-**1** eingenommen hatte. So konnte die Leiterin der Gerichtsmedizin den Selbstmord der Dame aufdecken. Dieses Beispiel zeigt, wie wichtig das Wissen über die unterschiedliche Wirkungsweise der Enantiomere eines Stoffes im menschlichen Körper ist.[2]

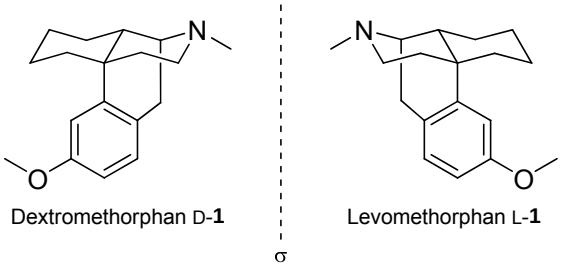
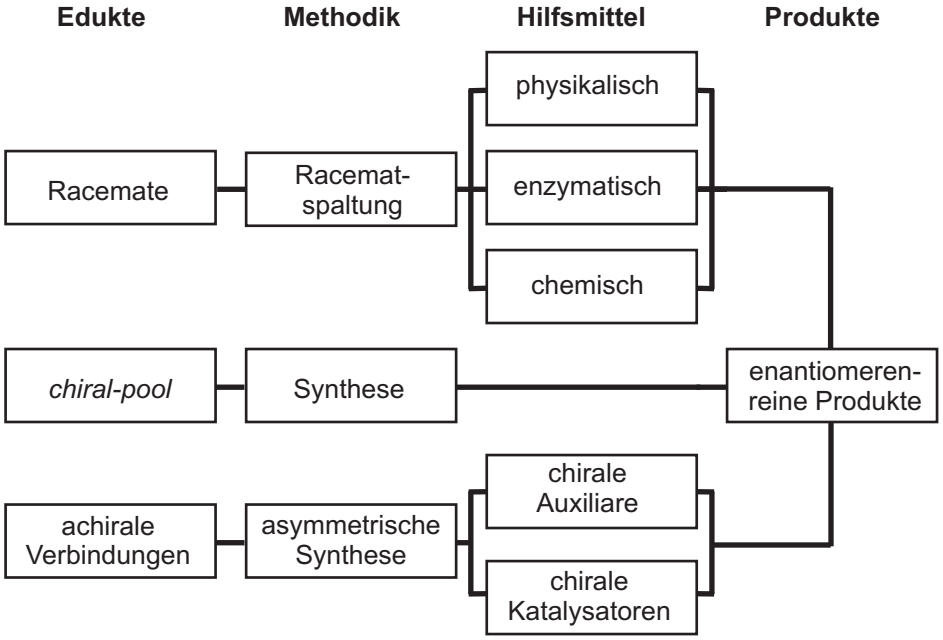


Abbildung 1.1: Enantiomere eines Stoffes mit unterschiedlicher Wirkung im menschlichen Körper: Dextromethorphan D-**1** wirkt als Antitussivum, während Levomethorphan L-**1** ein starkes Analgetikum ist.

Seit der Thalidomid-Katastrophe[3] in den 1960er Jahren wurden die Zulassungsvorschriften für chirale Wirkstoffe verschärft. So empfehlen Regulierungsbehörden wie die U.S. Food and Drug Administration (FDA), chirale Wirkstoffe enantiomerenrein herzustellen, wenn dies verbesserte Sicherheit bzw. Effektivität bedeutet.[4] Zumindest ist für die Zulassung eines Wirkstoffes aber eine vollständige Dokumentation der pharmakologischen und -kinetischen Eigenschaften der

individuellen Enantiomere sowie des Racemats erforderlich.[5] Außerdem empfahl die FDA 1992, bereits als Racemat zugelassene Wirkstoffe gegen das wirksame Enantiomer zu ersetzen (*racemic switch*).[4] Zusammen mit der oft besseren Wirksamkeit enantiomerenreiner Wirkstoffe führten solche Regulationen dazu, dass zwischen 2004 und 2006 enantiomerenreine Wirkstoffe einen Anteil von 65 %[6] an allen neuzugelassenen Wirkstoffen ausmachten und nur 7 %[6] racemische Gemische oder Diastereomerengemische waren, während deren Anteil in den 1990er Jahren noch etwa 90 %[7] betrug. Ohne die rasanten Fortschritte der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiet der asymmetrischen Synthese wäre diese Entwicklung nicht möglich gewesen.

Grundsätzlich gibt es drei verschiedene Ansätze, zu enantiomerenreinen Stoffen zu gelangen (Schema 1.1). Zum einen können enantiomerenreine Produkte durch Racematspaltung erhalten werden. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in der häufig einfachen Anwendung. Allerdings führt es im Normalfall dazu, dass mindestens 50 % des unter Umständen teuren Ausgangsmaterials verworfen werden müssen. Diese Vergeudung kann nur vermieden werden, wenn das eine Enantiomer in das andere umgewandelt werden oder eine dynamisch-kinetische Racematspaltung durchgeführt werden kann.[8]



Schema 1.1: Methoden zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen.

Zum anderen können durch – teilweise langwierige – Derivatisierung chiraler Naturstoffe, wie Aminosäuren oder Zucker, enantiomerenreine Verbindungen synthetisiert werden (*ex-chiral-pool*-Synthesen). Dieses Verfahren ist attraktiv, da die chirale Information von der Natur zur Verfügung gestellt wird. Naturstoffe treten aber häufig lediglich in einer enantiomeren Form auf, was von Nachteil ist, wenn zur Erzielung der gewünschten Konfiguration gerade das unnatürliche Enantiomer benötigt wird.

Schließlich ist es möglich, enantiomerenreine Produkte mit Hilfe chiraler Auxiliare oder chiraler Katalysatoren (Enzymen oder synthetisch hergestellten Katalysatoren) in asymmetrischen Synthesen aus achiralen Edukten zu gewinnen. Chirale Auxiliare müssen stöchiometrisch eingesetzt werden, sind oft teuer und daher gerade für großtechnische Anwendungen nicht lukrativ. Prinzipiell ist die Enzymkatalyse eine attraktive Alternative, jedoch ist die Anwendbarkeit biologischer Systeme dadurch limitiert, dass sie sehr spezifisch sind und damit kaum Substratvariation zulassen. Des Weiteren existiert oft lediglich ein Enzym für die Synthese eines der beiden Enantiomere eines Produktes. Wird das andere Enantiomer benötigt, muss ein gänzlich neues Enzymsystem gesucht werden.

Die wohl eleganteste Methode stellt die asymmetrische Katalyse mit synthetisch hergestellten Katalysatoren dar. Dabei werden mit Hilfe geringer Mengen eines chiralen Katalysators große Mengen achiraler Edukte zu enantiomerenreinen Produkten umgesetzt, weshalb es sich bei diesem Konzept um ein (atom-)ökonomisches, kostengünstiges Verfahren handelt.[7]

Bis etwa Ende der 1990er Jahre handelte es sich bei asymmetrischen Katalysatoren in den meisten Fällen um niedermolekulare Metallkomplexe.[9] Diese zeichnen sich durch eine hohe Diversität aus, weshalb die gewünschten Eigenschaften durch Variation der Liganden und der Metallkomponente sehr genau eingestellt werden können. Allerdings sind metallbasierte Komplexe als homogene Katalysatoren oft nur schwer aus dem Reaktionsgemisch abtrennbar, so dass unter Umständen Probleme bezüglich Produktverunreinigungen mit toxischen Übergangsmetallen auftreten sowie hohe Kosten durch Katalysatorverluste und Abfallbeseitigung entstehen. Viele Komplexe sind zudem sauerstoff- und hydrolyseempfindlich, was die Verwendung spezieller Apparaturen, die ein Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss erlauben, sowie den Einsatz getrockneter und entgaster Lösungsmittel erfordert.

Neben der klassischen Katalyse mit aktiven Organometallkomplexen wurde in den letzten Jahren die Methode der asymmetrischen Organokatalyse entwickelt, bei der organische Moleküle mit geringem Molekulargewicht und ohne Metallzentrum als Katalysatoren zum Einsatz kommen.[9-12]

Im Verlauf des 20. Jahrhunderts wurden zwar immer wieder Reaktionen publiziert, die durch den Zusatz kleiner organischer Moleküle beschleunigt wurden, jedoch wurden diese als herausragende Sonderfälle betrachtet und die dahinter verborgenen Konzepte noch nicht erkannt.[9] Das vermutlich erste Beispiel für eine derartige Reaktion und zugleich überhaupt für eine asymmetrisch katalysierte Umsetzung wurde von G. Bredig 1913 publiziert, als er über die Verwendung von Quinin-Alkaloiden zur enantioselektiven Synthese von Cyanhydrinen berichtete.[13] Weitere bekannte Beispiele stammen aus den 1970er Jahren von R. Wiechert[14] sowie Z. G. Hajos und D. R. Parrish,[15] die jeweils über mit L-Prolin L-**2** katalysierte Robinson-Anellierungen berichteten, jedoch noch nicht das Potential für diese Art von Katalyse erkannten.

Ende der 1990er Jahre begann die Zahl der Publikationen über die Katalyse mit kleinen organischen Molekülen sprunghaft zu steigen.[9] So zeigten Y. Shi,[16] S. E. Denmark[17] und D. Yang,[18] dass enantiomerenreine Ketone für die Epoxidierung einfacher Alkane verwendet werden können. E. N. Jacobsen[19] und E. J. Corey[20] wiederum beschrieben das erste Beispiel einer Katalyse mit Hilfe von Wasserstoffbrückenbindungen in asymmetrischen Strecker-Reaktionen. Schließlich führte Miller das Konzept der *minimal peptides* für die kinetische Racematspaltung von Alkoholen ein.[21]

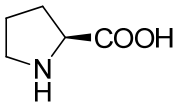
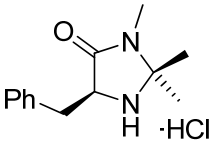
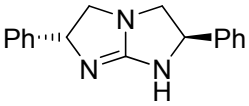
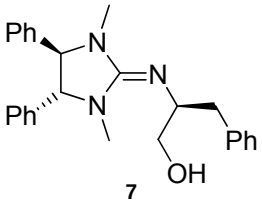
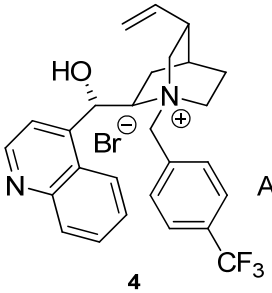
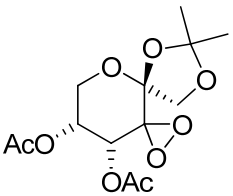
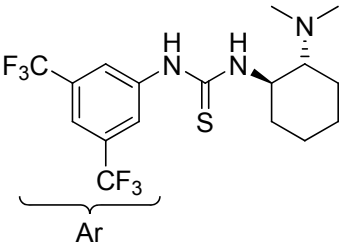
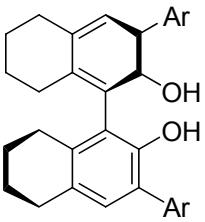
Die eigentliche Initialzündung für das große Interesse der Forschungsgemeinschaft an der Organokatalyse waren jedoch zwei beinahe gleichzeitig publizierte Arbeiten aus dem Jahr 2000. Zum einen berichteten C. F. Barbas und B. List über sehr gute Enantioselektivitäten in mit L-Prolin L-**2** katalysierten intermolekularen Aldol-Reaktionen[22] und läuteten damit eine Renaissance der Enamin-Katalyse ein.[23-25] Sie konnten zeigen, dass der der Hajos-Parrish-Reaktion zugrundeliegende Mechanismus auf Transformationen mit einer größeren Anwendungsbreite – wie die Aldol-Reaktion – erweitert werden kann und dass kleine organische Moleküle wie Prolin **2** Reaktionen mit einem ähnlichen Mechanismus katalysieren können wie viel größere Moleküle, beispielsweise Enzyme.[9] Zum anderen publizierte D. W. C. MacMillan das

erste Beispiel einer hoch enantioselektiven Iminium-Katalyse in einer Diels-Alder-Reaktion.[26] D. W. C. MacMillan prägte den Begriff der Organokatalyse[9, 27] und beschrieb erstmals eine generelle Aktivierungsstrategie, die auf unterschiedliche Reaktionsklassen angewandt werden kann, statt nur eine einzige Transformation zu erklären. Damit war der Grundstein für generelle organokatalytische Konzepte gelegt.

Laut einer SciFinder®-Suche vom 15. Mai 2010 nach dem Stichwort *organocatalysis* wurden seit dem Jahr 2000 etwa 2600 Publikationen zu dem Thema Organokatalyse veröffentlicht. Inzwischen wurde eine große Auswahl verschiedener Organokatalysatoren für die unterschiedlichsten Reaktionen entwickelt. Erste Produkte sind kommerziell erhältlich.

Bei den meisten Organokatalysatoren handelt es sich um Lewis-Basen oder -Säuren oder um Brønsted-Basen oder -Säuren.[28] In Tabelle 1.1 sind für jede der Katalysatorklassen zwei typische Beispiele abgebildet.

Tabelle 1.1: Typische Beispiele für Organokatalysatoren.[28]

	Lewis-Komponente		Brønsted-Komponente	
Base	 L-**2**	 **3**	 **6**	 **7**
Säure	 **4**	 **5**	 **8**	 **9**

L-Prolin L-**2** und viele seiner Derivate sind vielfältig eingesetzte Lewis-basische Katalysatoren, die nach dem Enamin-Mechanismus wirken, wie beispielsweise in enantioselektiven Aldol- oder Mannich-Reaktionen sowie in Michael-Additionen.[22, 24, 29] Ebenfalls der Gruppe der Lewis-Basen gehört das Imidazolidinon **3** an, das für die Iminium-Katalyse, also etwa in asymmetrischen Diels-Alder-Reaktionen, eingesetzt wird.[26]

Lewis-saure Katalysatoren wie das auf einem Chinchona–Alkaloid beruhende quartäre Ammoniumsalz **4**[30] werden erfolgreich als Phasentransferkatalysatoren[31] für α-Alkylierungen eingesetzt. Das ebenfalls als Lewis-Säure wirkende, von D-Fructose abgeleitete Dioxiran **5** wird für asymmetrische Epoxidierungen verwendet.[16, 32, 33]
Cyanhydrin-Synthesen und asymmetrische Strecker-Synthesen werden durch Brønsted-Basen wie das C_2-symmetrische Guanidin **6**[20] oder das modifizierte Guanidin **7**[34] katalysiert.
Schließlich finden Brønsted-Säuren wie der Thioharnstoff **8**[35] in Michael-Additionen oder das BINOL-Derivat **9**[36, 37] in asymmetrischen Morita-Baylis-Hillman-Reaktionen Anwendung als Organokatalysatoren. Ähnlich wie in der Enzymkatalyse werden in derartigen Reaktionen die Übergangszustände durch Wasserstoffbrücken stabilisiert.[28, 38]
Da es sich bei Organokatalysatoren um kleine organische Moleküle handelt, kann gegenüber der Organometallkatalyse eine signifikante Energie-, Zeit- und Kostenersparnis resultieren:[9, 10, 39]

- Organokatalysatoren sind zumeist stabil gegen Feuchtigkeit und Luft und erlauben daher das Arbeiten in nicht-getrockneten Lösungsmitteln sowie in einfachen Reaktionsgefäßen.
- Sie sind oft leicht in wenigen Stufen aus natürlichen oder kommerziell erhältlichen enantiomerenreinen Vorläuferverbindungen zu synthetisieren. Somit können sie in großen Mengen hergestellt werden und sind meistens auch in beiden enantiomeren Formen zugänglich.
- Kleine organische Moleküle sind meist nicht-toxisch und vergleichsweise umweltfreundlich.
- Da sie keine Übergangsmetalle enthalten, sind Organokatalysatoren kostengünstiger als metallbasierte Katalysatoren.
- Die aufwendige Entfernung von Übergangsmetallresten aus den Produkten entfällt natürlich völlig, was Organokatalysatoren beispielsweise für die Synthese von Pharmaka besonders attraktiv macht. Tatsächlich haben organokatalytische Prozesse bereits in die Pharmaforschung Einzug gehalten.[40]

Durch ihre andersartigen Reaktionsmechanismen und Katalysator-Substrat-Bindungsverhältnisse ergänzt die Organokatalyse die Übergangsmetallkatalyse. Verglichen mit

der Enzymkatalyse besticht sie durch eine bessere Atomökonomie sowie durch eine weit größere Substratbreite.

Wie auch homogene Übergangsmetallkatalysatoren besitzen homogene Organokatalysatoren gegenüber heterogenen Katalysatoren oft eine höhere Aktivität und Selektivität. Die Mechanismen der homogenen Katalyse sind besser verstanden und ermöglichen so ein rationales Katalysatordesign. Wie bei homogenen Übergangsmetallkatalysatoren besteht allerdings auch bei Organokatalysatoren das Problem der oft schlechten Abtrennbarkeit und damit Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren. Um die Vorteile der homogenen Katalyse mit den prozesstechnischen Vorteilen der polymergeträgerten Synthese zu vereinen, bietet es sich an, niedermolekulare Katalysatoren an lösliche Polymere anzubinden.[41, 42] Auf diese Weise können alle kinetischen und analytischen Vorteile homogener Systeme beibehalten werden, während zum Beispiel durch Ultrafiltration oder Ausfällen eine leichte Abtrennbarkeit und Wiederverwendung des Katalysators gewährleistet wird.[43, 44] Membranreaktoren bieten die Möglichkeit, durch die permanente Abtrennung der Produkte eine kontinuierliche Reaktionsführung zu realisieren.

Es werden zwei Klassen löslicher polymerer Katalysatoren unterschieden: *Random-coil*-Polymeren, die in Lösung eine undefinierte, flexible Konformation besitzen, stehen stereoreguläre Polymere gegenüber (Abbildung 1.2).[45]

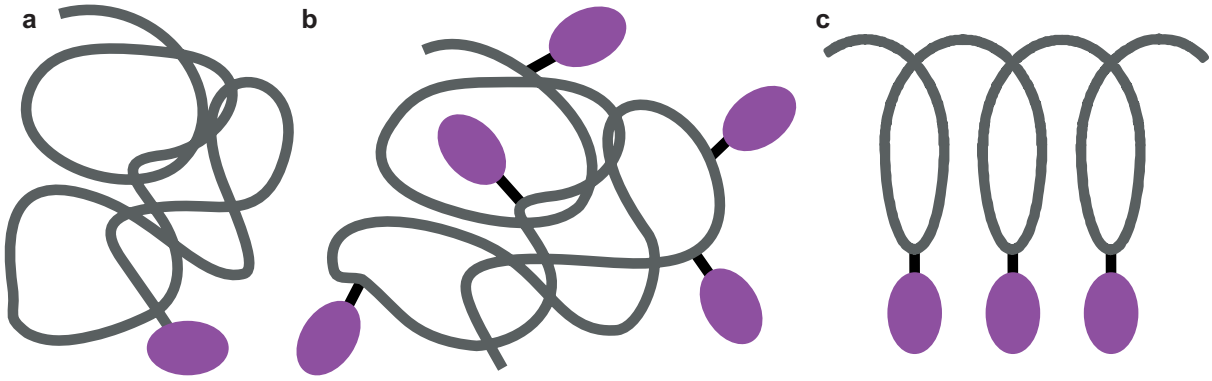
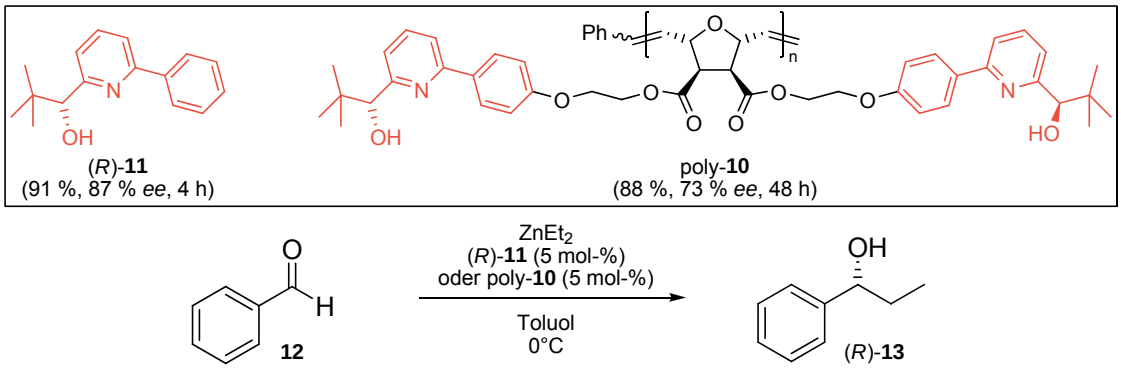


Abbildung 1.2: Immobilisierung katalytisch aktiver Zentren auf Polymermatrizen: **a** *random-coil, single-site;* **b** *random-coil, multiple-site;* **c** stereoreguläres Polymer (violette Ellipsen: katalytisch aktive Zentren).

Wird ein einziger chiraler katalytisch aktiver Baustein an das Ende eines *random-coil*-Polymers angebunden, entsteht ein *single-site*-Katalysator (Abbildung 1.2, **a**). In der asymmetrischen Dihydroxylierung konnten C. Bolm[46] und K. D. Janda[47]

beispielsweise an Polyethylenglykolmonomethylether gebundene chirale Liganden erfolgreich einsetzen. Die geringe Belegungsdichte, die den Einsatz großer Polymermengen erforderlich macht, ist bei dieser Art von Katalysator jedoch nachteilig.

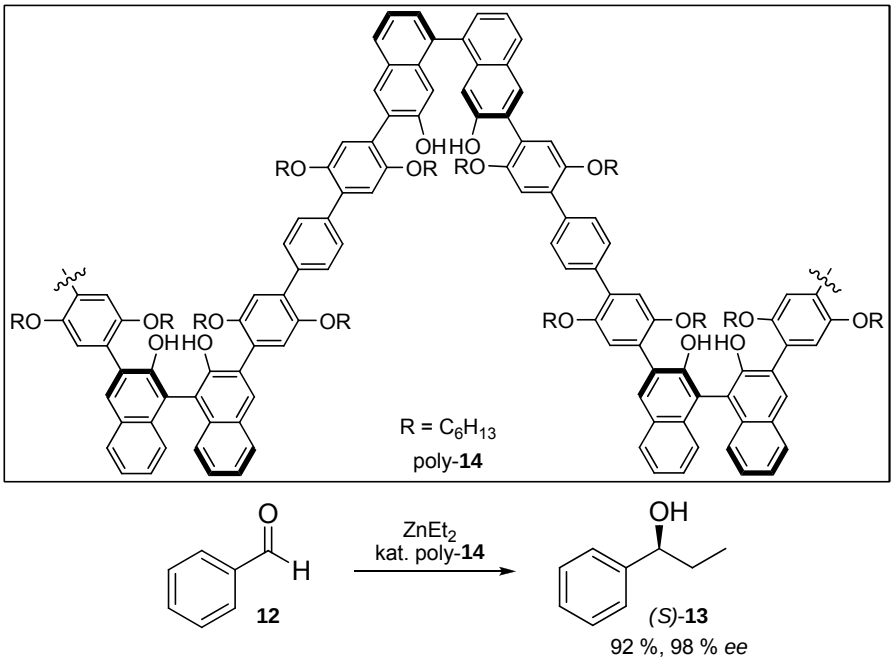
Werden *multiple-site*-Katalysatoren (Abbildung 1.2, **b**) verwendet, bei denen pro Polymerkette mehrere katalyseaktive Stellen vorhanden sind, wird allerdings oft eine Reduktion sowohl der Reaktivität pro Katalysezentrum als auch der Selektivität des polymeren Katalysators im Vergleich zu seiner niedermolekularen Variante beobachtet. Ein von C. Bolm publiziertes Beispiel dafür ist in Schema 1.2 dargestellt. Der polymere Katalysator poly-**10** zeigt gegenüber seinem niedermolekularen Analogon *(R)*-**11** sowohl eine verringerte Aktivität (88 % in 48 h versus 91 % in 4 h) als auch verminderte Selektivität (73 % *ee* versus 87 % *ee*) in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **12** zu dem chiralen Alkohol *(R)*-**13**.[48, 49] Das Absinken der Reaktivität pro katalytisch aktivem Zentrum kann durch den sterischen Anspruch des Polymerträgers erklärt werden, während die Reduktion der Selektivität auf eine nicht einheitliche Mikroumgebung der katalytisch aktiven Zentren in den konformativ labilen *random-coil*-Polymeren zurückgeführt wird.



Schema 1.2: Vergleich eines *random-coil, multiple-site*-Katalysators poly-**10** mit seinem niedermolekularen Analogon *(R)*-**11** in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **12**.[48, 49]

Um diese Problematik zu umgehen, liegt es nahe, stereoreguläre *multiple-site*-Polymere mit definierter, zum Beispiel helikaler Struktur zu verwenden, wodurch eine höhere Belegungsdichte mit einer einheitlichen Mikroumgebung der katalytisch aktiven Zentren kombiniert wird (Abbildung 1.2, **c**). L. Pu gelang es, helikale Poly-binaphthol-Komplexe erfolgreich als Katalysatoren in der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **12** einzusetzen.[41] So konnte mit dem in Schema 1.3 dargestellten

Liganden poly-**14** das Produkt der Reaktion, 1-*(S)*-Phenylpropanol *(S)*-**13**, in hoher Ausbeute und großem Enantiomerenüberschuss gewonnen werden.



Schema 1.3: Beispiel eines von L. Pu verwendeten Polybinaphthol-Katalysators poly-**14** für die asymmetrisch katalysierte Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **12**.[41]

Die polymeren Katalysatoren von L. Pu sind aus enantiomerenreinen Monomeren aufgebaut. Dadurch enthalten sie mit der axialen Chiralität der Monomere und der helikalen Sekundärstruktur des Polymerrückgrats verschiedene Chiralitätselemente, welche die Katalyse unterschiedlich beeinflussen können. In L. Pus Fall scheinen sich die asymmetrischen Induktionen der beiden Chiralitätselemente gegenseitig zu verstärken (*matched*-Fall). Im Gegensatz dazu erzielte beispielsweise S. R. Gilbertson mit phosphanmodifizierten helikalen Dodekapeptiden als Katalysatoren in asymmetrischen Hydrierungen nur geringe Enantiomerenüberschüsse.[50-52] Dies könnte möglicherweise auf eine kontraproduktive Wechselwirkung der in diesen Polymeren enthaltenen verschiedenen Chiralitätselemente zurückzuführen sein (*mismatched*-Fall). Für ein rationales Katalysatordesign ist es allerdings essentiell, die Quelle der asymmetrischen Induktion zu kennen, welche bei unterschiedlichen Chiralitätselementen nur schwierig zu lokalisieren ist.

Um kontraproduktiven Wechselwirkungen verschiedener Chiralitätselemente vorzubeugen, bietet es sich an, synthetische helikal chirale Polymere als Katalysatoren zu verwenden. Als vorherrschendes Chiralitätselement enthalten diese Polymere eine

helikale Überstruktur, welche die Mikroumgebung der katalytisch aktiven Gruppen bestimmt. Da sich der Einsatz chiraler Substanzen dabei auf ein Minimum beschränkt, entstehen präparative Vorteile. Für diesen Ansatz kommen zwei verschiedene Polymergruppen in Frage, welche sich durch ihre Helixinversionsbarrieren unterscheiden – also durch die Energie, die aufgewendet werden muss, um eine (*M*)- in eine (*P*)-Helix umzuwandeln und umgekehrt.[53]

Polymere mit hoher Helixinversionsbarriere ($\Delta_r G > 85$ kJ/mol)[53] besitzen eine starre Hauptkette, da eine Helixinversion bei Raumtemperatur kinetisch gehemmt ist. Einhändig helikale Strukturen können bei dieser Polymersorte durch die sogenannte gangselektive Polymerisation achiraler Monomere mit chiralen, enantiomerenreinen Initiatoren erzielt werden.[54] Um in Lösung eine irreversible Racemisierung der Helixkonformationen zu verhindern, müssen die entsprechenden Polymere mit sperrigen Seitengruppen substituiert werden. Zu den statischen Polymeren zählen beispielsweise die in Abbildung 1.3 aufgeführten Polymethacrylate wie poly-**15**,[54, 55] Polychinoxaline wie poly-**16**[56] sowie Polyisocyanide wie poly-**17**.[57]

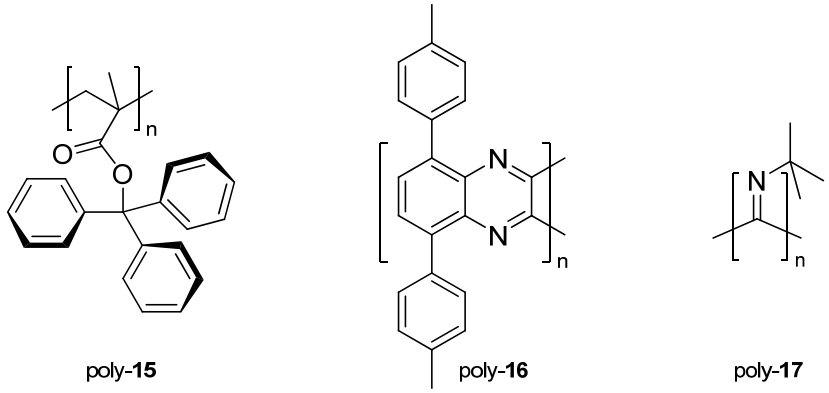


Abbildung 1.3: Beispiele für statische helikal chirale Polymere: ein Polymethacrylat poly-**15**, ein Polychinoxalin poly-**16** sowie ein Polyisocyanid poly-**17**.

Den statischen Polymeren stehen dynamische Polymere mit niedriger Helixinversionsbarriere gegenüber. Diese erlaubt, dass sich die *(P)*- und *(M)*-Helixsegmente ihrer semiflexiblen Hauptketten leicht ineinander umwandeln. Aus diesem Grund eignet sich die Polymerisation mit Hilfe chiraler Initiatorsysteme bei dieser Polymerklasse meist nicht für die Erzeugung einhändig helikaler Strukturen. Vielmehr muss die chirale Information in den Seitenketten der Monomere enthalten sein. Auch kann aufgrund der niedrigen Helixinversionsbarriere dieser Polymere zuweilen durch äußere Einflüsse wie Temperatur, Licht, Lösungsmittel oder chirale Additive die bei

der Polymerisation entstandene Drehrichtung in ihr Gegenteil verkehrt werden. Beispiele für dynamische helikal chirale Polymere sind Polysilane wie poly-**18**,[58, 59] Polyacetylene wie poly-**19**[60] oder Polyisocyanate wie poly-**20**[61, 62] (Abbildung 1.4).

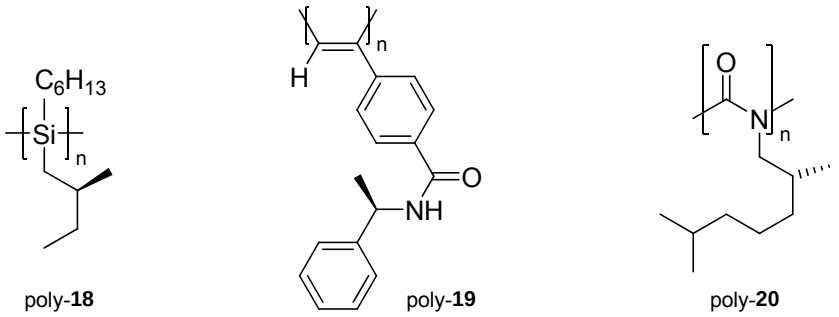


Abbildung 1.4: Beispiele für dynamische helikal chirale Polymere: ein Polysilan poly-**18**, ein Polyacetylen poly-**19** sowie ein Polyisocyanat poly-**20**.

Die Arbeitsgruppe von M. Reggelin verfolgt seit einiger Zeit das Konzept, aus im Wesentlichen achiralen Monomeren aufgebaute, donoratomfunktionalisierte helikal chirale Polymere als Liganden für die asymmetrische Metallkatalyse bzw. als Organokatalysatoren zu entwickeln, deren dominierendes Chiralitätselement die helikale Überstruktur des Rückgrats ist. So konnten sowohl statische als auch dynamische Polymere bereits erfolgreich als Liganden in asymmetrischen Katalysen eingesetzt werden,[43, 44] bzw. die organokatalytische Aktivität statischer Polymere aufgezeigt werden.[63, 64] Auch andere Arbeitsgruppen haben inzwischen das Konzept des Einsatzes stereoregulärer Polymere als Liganden in der asymmetrischen Katalyse[65] sowie als asymmetrische Organokatalysatoren aufgegriffen,[66, 67] wobei die erzielten Enantiomerenüberschüsse bisher allerdings noch gering ausfielen.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP1179 „Organokatalyse“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und beschäftigt sich mit der Synthese bislang literaturunbekannter phosphanfunktionalisierter Polyisocyanate für den Einsatz als Organokatalysatoren. Das folgende Kapitel behandelt die für die beschriebene Anwendung besonders interessanten speziellen Eigenschaften der Polyisocyanate.

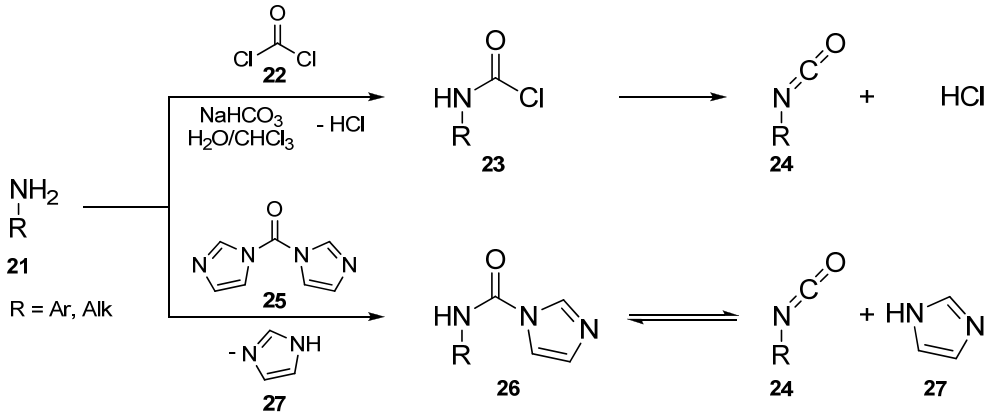
2 Stand der Forschung

2.1 Synthese von Isocyanaten

Isocyanate sind auf verschiedene Weise durch die Umwandlung funktioneller Gruppen zugänglich. Zu den sowohl präparativ als auch industriell wichtigsten Methoden gehört die Synthese von Isocyanaten aus Aminen oder Carbonsäuren,[68] wofür im Folgenden einige Verfahren vorgestellt werden.

2.1.1 Isocyanate aus Aminen

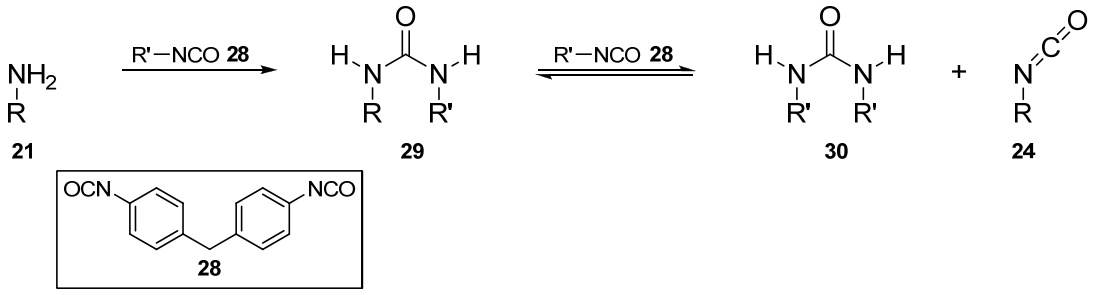
Sowohl großtechnisch als auch im kleinen Maßstab werden Isocyanate häufig aus Aminen hergestellt. Eine einfache Methode besteht hierbei in der Umsetzung von Aminen **21** mit Phosgen **22** (Schema 2.1). Über die Zwischenstufe des Carbamoylchlorids **23** wird ein Isocyanat **24** erhalten. Durch die Verfügbarkeit des hochgiftigen, gasförmigen Phosgens **22** in Lösung ist im Labor eine vergleichsweise unkomplizierte Handhabung möglich. Häufig wird die Reaktion unter Schotten-Baumann-Bedingungen in Zweiphasensystemen durchgeführt, wobei der als Nebenprodukt anfallende Chlorwasserstoff in der basischen wässrigen Phase (gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung) abgefangen wird.[69]



Schema 2.1: Synthese von Isocyanaten durch Umsetzung von Aminen mit Phosgen-Äquivalenten.

Um dennoch die Verwendung von Phosgen **22** oder Phosgenderivaten wie Diphosgen (flüssig) oder Triphosgen (fest) zu umgehen, wird eine Reihe alternativer Reagenzien eingesetzt, die allerdings häufig geringere Reaktivitäten aufweisen.[70] Ein erfolgreich eingesetztes Substitut des Phosgens ist *N,N'*-Carbonyldiimidazol (CDI) **25**.[70, 71] Bei dessen Reaktion mit Aminen **21** entsteht zunächst der gemischte Harnstoff **26**, der im Folgeschritt das Isocyanat **24** und als Nebenprodukt Imidazol **27** liefert, so dass auch im neutralen Milieu gearbeitet werden kann (Schema 2.1). Da es sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist diese Methode auf leichtflüchtige Isocyanate beschränkt, die aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennt werden können. Zudem ist die Methode aufgrund der vergleichsweise hohen Kosten von CDI **25** lediglich für eine Anwendung im Labormaßstab geeignet.

Ein weiteres, ungewöhnliches Verfahren für die Synthese leichtflüchtiger Isocyanate besteht in der Umsetzung von Aminen **21** mit der Schmelze eines hochsiedenden Isocyanats wie Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) **28** (Schema 2.2).[72] Hier bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den beiden Harnstoffen **29** und **30** aus, welches durch destillative Entfernung des niedrigsiedenden Isocyanats **24** auf die Produktseite verschoben werden kann.

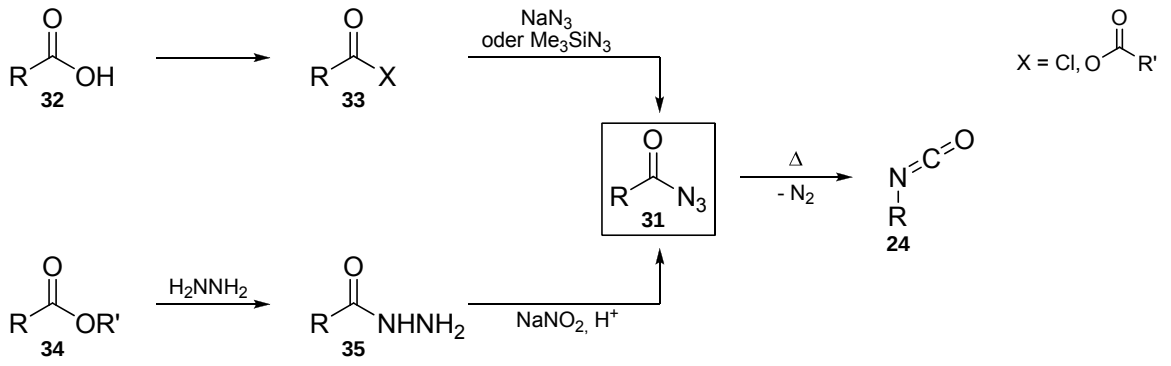


Schema 2.2: Synthese von Isocyanaten aus Aminen mit Hilfe von MDI **28**.

Allen vorgestellten Verfahren ist der Vorteil gemein, dass sie in einem einzigen Schritt aus lagerfähigen Edukten Isocyanate zugänglich machen. Dies ist besonders vorteilhaft, da es sich bei der Isocyanatgruppe um eine sehr hydrolyselabile Funktionalität handelt. Insofern bietet es sich für dieses Projekt oft an, die Isocyanatgruppe im letzten Schritt direkt vor der Polymerisation aus dem Amin herzustellen. Allerdings können aus praktischer Sicht nur unter Verwendung von Phosgen hochsiedende Isocyanate aus Aminen synthetisiert werden.

2.1.2 Isocyanate aus Carbonsäurederivaten

Durch Curtius-Umlagerung werden Isocyanate aus den homologen Carbonsäurederivaten zugänglich (Schema 2.3).



Schema 2.3: Synthese von Isocyanaten durch Curtius-Umlagerung von Carbonsäureaziden **31**.

Das Edukt der Curtius-Umlagerung ist das analoge Säureazid **31**, dessen Darstellung auf verschiedenen Wegen möglich ist. Ausgehend von der freien Säure **32** kann zunächst das Säurechlorid oder -anhydrid **33** erzeugt werden. Die Substitution der so geschaffenen Abgangsgruppe mit Natriumazid[73] oder Trimethylsilylazid[74] liefert das Säureazid **31**. Aus Carbonsäureestern **34** kann zunächst das Säurehydrazid **35** dargestellt werden, dessen Reaktion mit Natriumnitrit wiederum zum Säureazid **31** führt. Die eigentliche Curtius-Umlagerung wird thermisch induziert und liefert unter Abspaltung von Stickstoff im aprotischen Medium das Isocyanat **24**.[75]

Im Vergleich mit der Synthese von Isocyanaten aus Aminen ist der Zugang über Carbonsäurederivate oft langwieriger, wurde jedoch bereits an einer Reihe von Systemen detailliert untersucht.

2.1.3 Alternative Synthesemethoden

Neben der Herstellung von Isocyanaten aus Aminen oder Carbonsäurederivaten existiert eine Vielzahl weiterer Synthesestrategien.[68] Isocyanate können beispielsweise aus Isonitrilen durch Oxidation mit Quecksilberoxid,[76] Ozon,[77] DMSO/Brom,[78] DMSO/*p*-Toluolsulfonsäure[79] oder Pyridin-*N*-Oxid mit katalytischen Mengen an Iod[80] gewonnen werden. Auch die Reaktion von Iminophosphoranen mit Kohlendioxid führt zur Gewinnung von Isocyanaten.[81]

Welche Methode der Isocyanat-Generierung letztendlich zur Anwendung kommt, ist von den jeweiligen Gegebenheiten wie der thermischen und chemischen Stabilität der

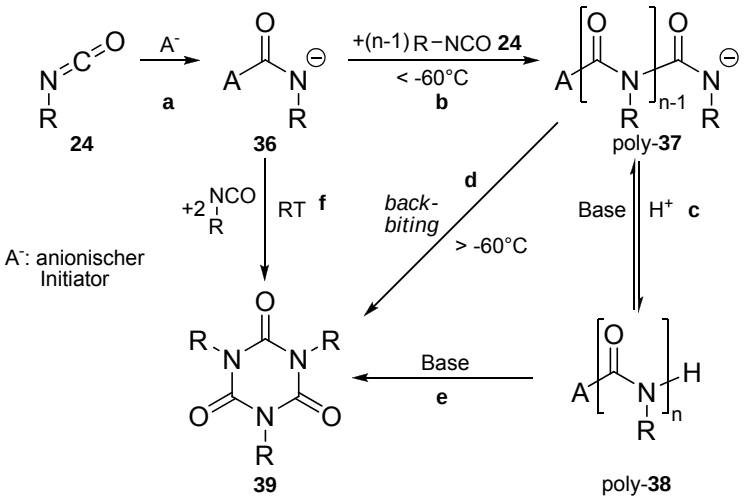
Edukte und Produkte abhängig, oder wird in Abhängigkeit von der Zugänglichkeit der Edukte und der gewünschten Ansatzgröße bestimmt.

2.2 Synthese von Polyisocyanaten

2.2.1 Anionische Polymerisation von Isocyanaten

Die NaCN-initiierte Polymerisation von Alkyl- und Arylisocyanaten wurde erstmals 1959 von V. E. Shashoua beschrieben,[82, 83] eine Methode, die noch heute die Grundlage für die meisten Polymerisationsvarianten bildet.

In Schema 2.4 ist die anionische Polymerisation von Isocyanaten **24** dargestellt. Der Auftaktschritt **a** besteht in einem nukleophilen Angriff des Initiators A^- am Isocyanat-Kohlenstoffatom. Es entsteht das Amid-Anion **36**, welches in einer Kettenreaktion **b** weitere Isocyanat-Monomere angreift. Der Kettenabbruch **c** erfolgt durch Protonierung des anionischen Kettenendes in poly-**37**, beispielsweise mit Methanol, woraus das Polymer poly-**38** resultiert. Somit muss aber während der Reaktion unter absolut aprotischen Bedingungen gearbeitet werden.



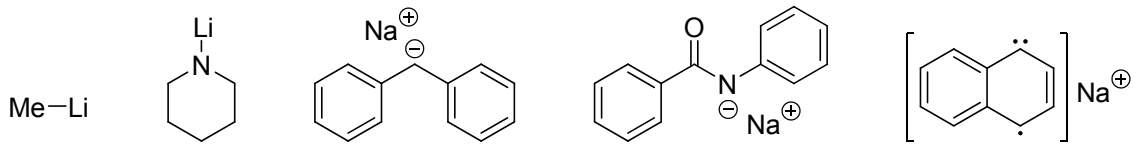
Schema 2.4: Anionische Polymerisation und Trimerisierung von Isocyanaten.

Je nach Lösungsmittel und Löslichkeit der Monomere wird die anionische Polymerisation von Isocyanaten bei Temperaturen zwischen -60°C und -100°C durchgeführt. Bei höheren Temperaturen findet bevorzugt *back-biting* statt (Schema 2.4, **d**).[62] Bei diesem Prozess greift das anionische Kettenende in **37** intramolekular die drittletzte Carbonylgruppe an, wodurch cyclische Trimere **39** abgespalten werden. Dieser Prozess ist irreversibel und mindert bei zu hohen Temperaturen die Polymerausbeute. Trimere **39** können zu Analysezwecken auch gezielt durch

Deprotonierung der Polymere poly-**38** (Schema 2.4, **e**) oder unter den Bedingungen der anionischen Polymerisation bei Raumtemperatur (Schema 2.4, **f**) direkt aus den Monomereinheiten **24** erhalten werden.[62]

Als Monomere für die Synthese von Polyisocyanaten eignen sich primäre aliphatische Isocyanate sowie *meta*- und *para*-substituierte Arylisocyanate. In der α-Position verzweigte Alkylisocyanate können in der Regel nicht polymerisiert werden.[62] Neben der Wahl des Monomers können der Initiator und das Lösungsmittel sowie die Temperatur und die Reaktionszeit variiert werden.

Das am häufigsten eingesetzte Initiator-Lösungsmittelsystem ist NaCN in DMF, welches verglichen mit anderen anionischen Initiatoren relativ unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff ist. Ein Nachteil dieses Systems besteht darin, dass die entstehenden Polymere aus DMF ausfallen, was zu einer relativ breiten und kaum kontrollierbaren Molekulargewichtsverteilung führt.[62] Außerdem kann in DMF lediglich bei Temperaturen größer -60°C gearbeitet werden, da sonst der Schmelzpunkt des Lösungsmittels unterschritten wird,[82] was in jedem Fall zu vermeiden ist. Neuere Varianten verwenden daher Toluol oder THF als Lösungsmittel mit NaCN in geringen Mengen DMF als Initiator, wodurch bei niedrigeren Temperaturen (bis -100°C) gearbeitet werden kann und die Molekulargewichts-verteilung besser kontrollierbar wird. Zudem lässt sich so die bei höheren Temperaturen thermodynamisch favorisierte Trimerenbildung besser unterdrücken.[84] Eine Variante dieser Methode stellt das besser in THF lösliche Initiatorsystem KCN/18-Krone-6 dar, mit dem vergleichbare Ergebnisse erzielt werden konnten.[85]

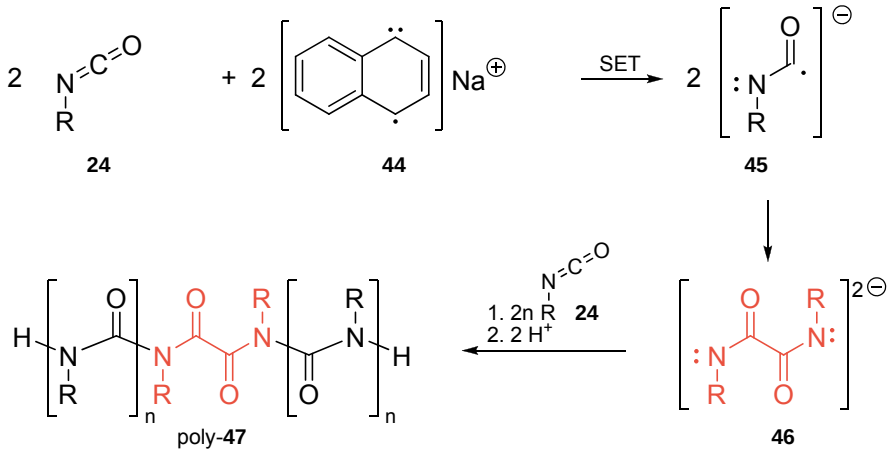


40 **41** **42** **43** **44**

Abbildung 2.1: Anionische Initiatoren für die Polymerisation von Isocyanaten.

Außerdem können Isocyanate mit Lithiumalkoholaten,[86] Organolithiumverbindungen wie Methyllithium **40**[87] oder Lithiumamiden[86, 88] anionisch polymerisiert werden. Zu letzteren zählt Lithiumpiperidid (Li-Pip) **41**,[89, 90] welches insbesondere für die Polymerisation von Arylisocyanaten eingesetzt wird (Abbildung 2.1).[89, 91] Weitere populäre anionische Initiatoren sind Natriumdiphenylmethanid (Na-DPM) **42**[92] und

Natriumbenzanilid (Na-BA) **43**,[92, 93] welches eine lebende Polymerisation erlaubt. Die Initiation der Polymerisation mit Hilfe von Natriumnaphthalenid (Na-Naph) **44** verläuft nach einem etwas anderen Mechanismus (Schema 2.5).[94]



Schema 2.5: Mechanismus der Polymerisation mit Na-Naph **44**.

Zunächst werden durch Einelektronentransfer (*single electron transfer*, SET) von Na-Naph **44** auf zwei Isocyanate **24** zwei Radikalanionen **45** gebildet, welche zu einem Diamidatanion **46** dimerisieren. Dieses greift in der Kettenwachstumsreaktion auf beiden Seiten nukleophil weitere Isocyanatmoleküle **24** an, so dass nach dem Kettenabbruch durch Protonenzugabe das Polymer poly-**47** entsteht. Poly-**47** weist somit ein von der Hauptkette abweichendes Mittelstück auf (rot in Schema 2.5).

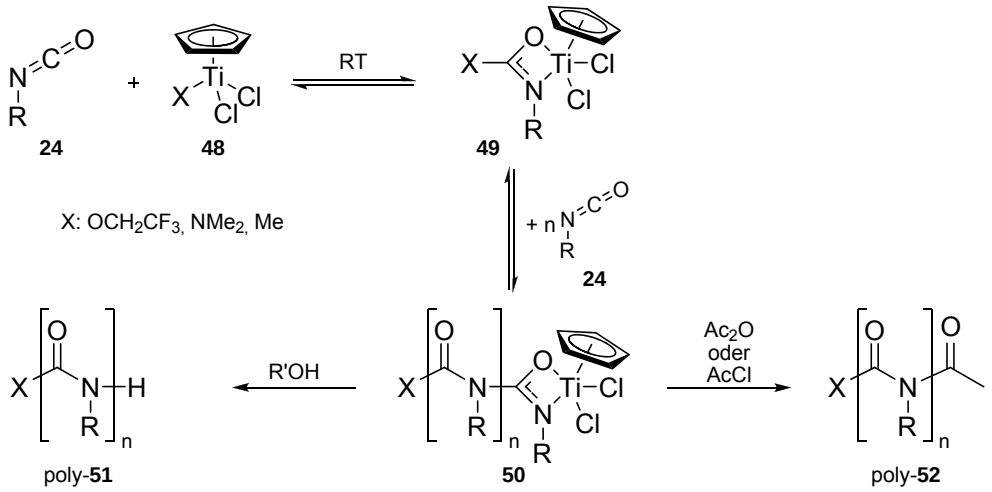
Durch Zugabe von 15-Krone-5[95] oder Natriumtetraphenylborat[96] kann der anionischen Polymerisation mit Na-Naph **44** ein lebender Charakter verliehen werden, was durch eine Stabilisierung des anionischen Kettenendes durch diese Additive erklärt wird. Dadurch werden Blockcopolymerisationen möglich und außerdem die *back-biting*-Reaktion zu den Trimeren eingeschränkt.[92]

2.2.2 Koordinative Polymerisation von Isocyanaten

Primäre Polyalkylisocyanate können über eine zur anionischen Polymerisation mechanistisch alternative Variante erhalten werden. Dabei handelt es sich um eine von B. M. Novak entwickelte, titanvermittelte lebende Polymerisation.[97-99] Für die Polymerisation von Arylisocyanaten ist diese Methode ungeeignet, da derartige Monomere zur Zersetzung der verwendeten Titan-Komplexe führen.[98]

In Schema 2.6 ist der Mechanismus der koordinativen Polymerisation von Isocyanaten dargestellt. Als Initiatoren kommen Titan(IV)-Komplexe $CpTiCl_2X$ **48** zum Einsatz,

wobei es sich bei X um Gruppen wie OCH_2CF_3, NMe_2 oder Me handeln kann, die in der Polymerkette als Startgruppe verbleiben. Zunächst wird ein Isocyanat-Titan-Komplex **49** gebildet, an den sich durch Insertion in die bereits vorhandene Bindung zwischen Isocyanatgruppe und Titan weitere Isocyanate **24** anlagern.[98]



Schema 2.6: Titanvermittelte lebende Polymerisation von Polyalkylisocyanaten.

Wie bei der anionischen Polymerisation erfolgt ein Kettenabbruch durch Zugabe von protischen Reagenzien R'OH wie zum Beispiel Methanol zu dem Polymer poly-**51**. Auch ein *end-capping* etwa mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid ist möglich, um die Basenstabilität der dadurch entstehenden Polymere poly-**52** zu erhöhen.[98, 100] Im Gegensatz zu der anionischen Polymerisation verläuft die Polymerisation mit Hilfe von Titan-Komplexen bei Raumtemperatur als Gleichgewichtsreaktion ab. Um hohe Polymerausbeuten zu erreichen, muss mit einer hohen Monomerkonzentration gearbeitet werden. Oftmals wird deshalb in Substanz polymerisiert, oder höchstens der Katalysator in einer kleinen Menge eines polaren Lösungsmittels gelöst.[98] Da es sich um eine lebende Polymerisation handelt, kann nach dem Verbrauch des Monomers **24** ein zweites hinzugegeben werden, wodurch der Zugang zu Blockcopolymeren ermöglicht wird.[97] Die Bildung von Trimeren unterbleibt völlig und es werden enge Molekulargewichtsverteilungen bei Polydispersitätsindices (*PDI*s) in einem Bereich von 1.05 - 1.15 erzielt. Es werden hier ester- und olefin-funktionalisierte Isocyanatmonomere durch die Katalysatorsysteme **48** toleriert.[98]

2.3 Struktur der Polyisocyanate

Polyisocyanate besitzen ein Polyamidrückgrat (Abbildung 2.2, **a**), welches sowohl im Festkörper als auch in Lösung die thermodynamisch stabilste helikale Konformation einnimmt.[87] Diese Struktur bildet einen Kompromiss zwischen der Minimierung der sterischen Abstoßung der *N*-gebundenen Seitengruppen und der Erhaltung der Planarität der Amidbindung, die durch Konjugation des freien Elektronenpaars am Stickstoffatom mit der Carbonylgruppe verursacht wird (Abbildung 2.2, **b**). Der partielle Doppelbindungscharakter der Amidbindung versteift das Polymer-Gerüst.[62, 87]

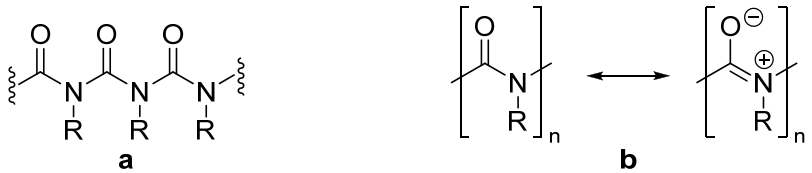


Abbildung 2.2: **a** Polyamidrückgrat der Polyisocyanate; **b** Amidresonanz.

Die helikale Konformation des Polymers kann rechts- *(P)* oder linkshändig *(M)* sein (Abbildung 2.3, **a**). Wird das Polyisocyanat aus achiralen Monomeren aufgebaut, sind rechts- und linksgängige Helices Enantiomere. Umkehrpunkte (*helix reversal points*), an denen sich der Helixsinn der Hauptkette umkehrt, sind energetisch ungünstig (Abbildung 2.3, **b**).[61] Theoretische Berechnungen an Poly-*n*-hexylisocyanat zeigen bei 20°C exemplarisch lediglich einen Wendepunkt pro 600 Monomereinheiten.[101]

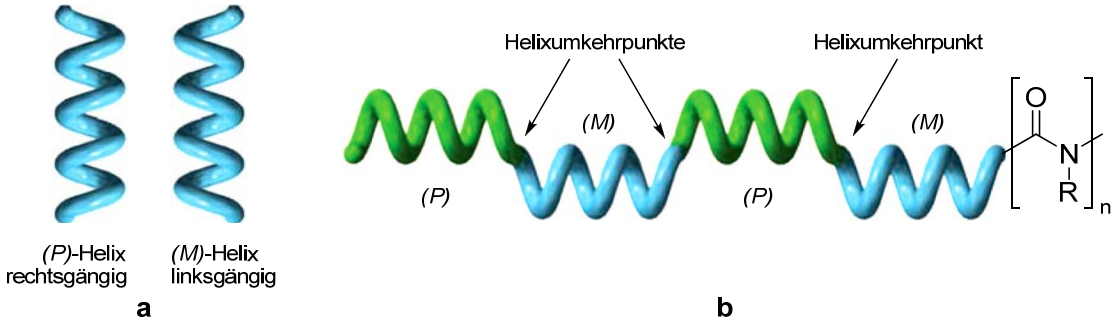


Abbildung 2.3: **a** Rechts- und linksgängige Helix; **b** Polyisocyanatrückgrat mit Helixumkehrpunkten.

Deshalb bestehen Polymere niedrigen Molekulargewichts aus einer racemischen Mischung reiner *(P)*- und *(M)*-Helices und liegen stäbchenförmig vor, während erst bei längeren Ketten gelegentlich Wendepunkte auftreten, wobei rechts- und linksgängige Abschnitte dennoch in gleichen Anteilen vorliegen. Ihre Struktur geht

dann von wurmartig gebogenen Stäbchen zu einer *random-coil*-Struktur bei sehr hohen Molmassen über.[62, 87, 102, 103]

(P)- und *(M)*-Helices bzw. rechts- und linkshändige Abschnitte von Polyisocyanaten können sich ineinander umwandeln, da es sich um dynamische Strukturen mit niedriger Inversionsbarriere handelt. Die Umwandlung geschieht in Abhängigkeit von der Temperatur durch die Wanderung der Umkehrpunkte durch die Polymerkette.[104] So sind bei niedrigen Temperaturen nur wenige *helix reversal points* vorhanden, während bei höheren Temperaturen deren Zahl exponentiell zunimmt und gleichzeitig die Länge einheitlich konfigurierter Helixsegmente abnimmt.[102] Außerdem hängt die Zahl der Helixumkehrpunkte von den sterischen und elektronischen Eigenschaften der Seitenketten ab.[105] Dadurch ergibt sich auch, dass bei Polyisocyanaten mit chiralen Seitenketten die Helixabschnitte mit der ungünstigen Konformation häufiger durch Helixumkehrpunkte unterbrochen werden.[101]

Neben der Anzahl der Helixwendepunkte haben kleine dynamische Schwankungen der Torsions- und Bindungswinkel entlang des Polymerrückgrats einen großen Einfluss auf die Konformation, die Ausdehnung und die Persistenzlänge der Polyisocyanate.[101, 102, 106, 107] Auch diese Parameter sind von den Seitenketten sowie der Temperatur abhängig, können aber zusätzlich durch verschiedene Lösungsmittel bestimmt werden.[103, 108-110]

Mit Hilfe der Pulverröntgendiffraktometrie konnte für Poly-*n*-butylisocyanat eine 8/3-Helix nachgewiesen werden, d.h. drei Helixwindungen werden durch acht Monomereinheiten gebildet (Abbildung 2.4).[111] So konnte außerdem gezeigt werden, dass die Carbonylsauerstoffatome sowie die Seitenketten der Monomere vom Helixrückgrat weg nach außen weisen.

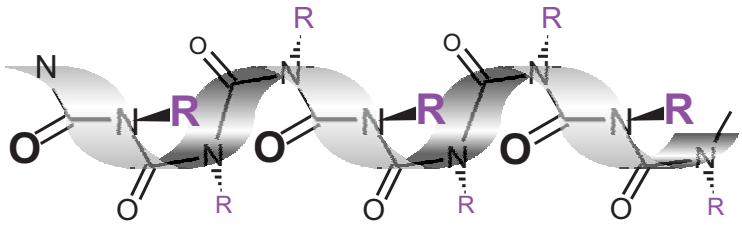


Abbildung 2.4: 8/3-Helix eines Polyisocyanats.

Es wurden zwar auch viele Synthesen stabiler und optisch aktiver Polyarylisocyanate beschrieben,[91, 112] Polyalkylisocyanate sind jedoch weitaus besser untersucht als

Polyarylisocyanate. Dies gilt sowohl für ihr Polymerisationsverhalten als auch für ihre strukturellen Eigenschaften. Insbesondere wenn die aromatischen Seitengruppen mit elektronenziehenden Gruppen substituiert sind, wird beschrieben, dass Polyarylisocyanate im Vergleich zu Poly-*n*-alkylisocyanaten stärker zur Depolymerisation neigen.[113] Weiterhin besitzen sie eine kürzere Persistenzlänge als Polyalkylisocyanate desselben Polymerisationsgrades, wodurch sie eine höhere Flexibilität[87, 112] sowie mehr Helixumkehrpunkte besitzen und damit weniger ausgedehnte einheitliche Konformationen ausbilden.[114]

2.4 Optisch aktive Polyisocyanate

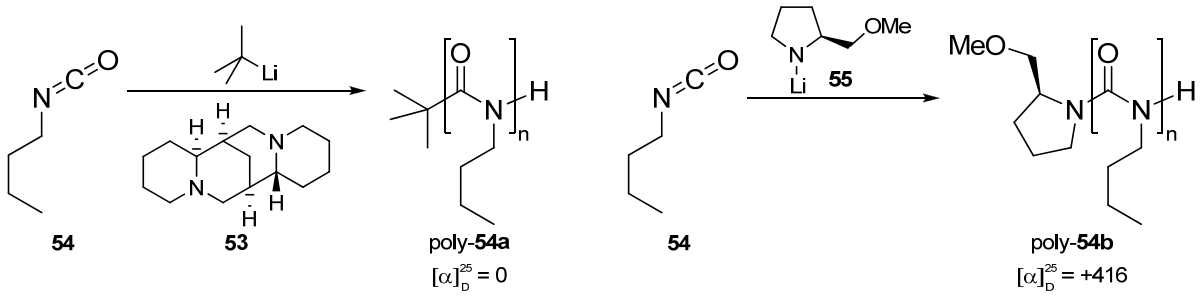
Bereits das Lösen eines Polyisocyanats in einem chiralen, enantiomerenreinen Lösungsmittel führt zu einer messbaren Bevorzugung eines bestimmten Helixsinns.[115, 116] Dies zeigt die Empfindlichkeit der dynamischen Struktur der Polyisocyanate gegenüber chiralen Einflüssen. Im Folgenden soll besprochen werden, welche Strategien existieren, ohne externe Stimuli zu optisch aktiven Polyisocyanaten zu gelangen.

2.4.1 Homopolymere

Für die Realisierung einhändig helikaler Homopolyisocyanate bestehen zwei Ansätze: Zum einen die Polymerisation unter Verwendung chiraler, enantiomerenreiner Initiatoren, zum anderen die Polymerisation chiraler, enantiomerenreiner Monomere.

Die erstgenannte Methode führt aufgrund der niedrigen Inversionsbarriere der Polyisocyanate nur dann zum Erfolg, wenn der chirale Initiator kovalent an die Polymerkette gebunden wird.[86, 91] So wiesen die von Y. Okamoto mit Hilfe von *tert*-Butyllithium/(-)-Spartein **53** als Initiator synthetisierten Polyalkylisocyanate wie poly-**54a** keine optische Aktivität auf, da die achirale *tert*-Butylgruppe die Kopfgruppe des Polymers bildet (Schema 2.7).[86] Eine während der Polymerisation möglicherweise induzierte Vorzugskonformation der Polymere wird durch die Bewegung der Helixwendepunkte durch die Polymerkette sofort wieder zunichte gemacht.[86] Im Gegensatz dazu führten mit chiralen Litihiumalkoxiden oder -amiden wie **55** initiierte Polymerisationen zu optisch aktivem Polybutylisocyanat poly-**54b** (Schema 2.7), da in diesem Fall eine chirale Gruppe an das α-Ende des Polymers gebunden wird.[55] *(P)*- und *(M)*-Helix sind somit diastereomer und der chirale

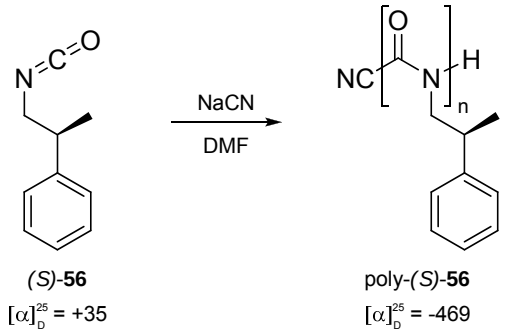
Initiator induziert über eine gewisse Länge hinweg einen bestimmten Helixsinn. Mit zunehmender Temperatur und Kettenlänge nimmt dieser Einfluss jedoch aufgrund der häufiger auftretenden Wendepunkte wieder ab.[55, 86, 91]



Schema 2.7: Mit chiralen Initiatorsystemen erhaltene Polyisocyanate.

Besteht das Polyisocyanat aus chiralen, enantiomerenreinen Monomeren, werden ebenfalls *(P)*- und *(M)*-Helix zu energetisch verschiedenen Diastereomeren, wodurch eine der beiden Konformationen bevorzugt wird. Der Energieunterschied pro chiraler Monomereinheit in einem *(P)*- bzw. *(M)*-helikalen Abschnitt ist relativ gering gegenüber der Summe der Energieunterschiede pro Monomer über alle Monomere in einem Abschnitt gegebener Konformation. Dieses Verhalten wird als „kooperativer Effekt“ bezeichnet, welcher bei Polyisocyanaten durch das seltene Auftreten der energetisch ungünstigen Wendepunkte besonders stark ausgeprägt ist.[61, 101]

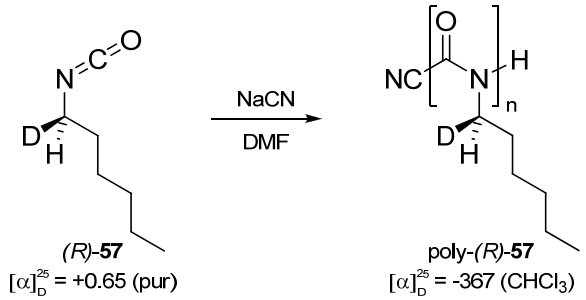
Unter Anwendung dieser Methode wurde das erste optisch aktive Polyisocyanat 1970 von M. Goodman aus *(S)*-2-Phenylpropylisocyanat *(S)*-**56** synthetisiert (Schema 2.8). Das Monomer *(S)*-**56** besitzt einen Drehwert von $[\alpha]_D^{25}$ = +35, während der Drehwert des Polymers poly-*(S)*-**56** $[\alpha]_D^{25}$ = -469 beträgt.[117]



Schema 2.8: Synthese des ersten optisch aktiven Polyisocyanats.

Besonders eindrucksvoll zeigt sich der kooperative Effekt bei dem von M. Green synthetisierten Poly-*(R)*-1-deuteriohexylisocyanat poly-*(R)*-**57** (Schema 2.9).[102, 118] Es

ist aus den enantiomerenreinen Monomeren *(R)*-**57** aufgebaut, deren Chiralität über die Substitution eines Protons durch ein Deuterium-Atom in α-Stellung zu der Isocyanatgruppe zustande kommt. Der spezifische Drehwert des Monomers *(R)*-**57** beträgt lediglich $[\alpha]_D^{25}$ = 0.65 (in Substanz), während das Polymer poly-*(R)*-**57** einen sehr hohen Drehwert entgegengesetzten Vorzeichens von $[\alpha]_D^{25}$ = -367 (Chloroform) aufweist und damit eine mehrheitlich einhändige Konformation besitzt.



Schema 2.9: Beispiel für Chiralitätsverstärkung durch den kooperativen Effekt.

Durch den starken kooperativen Effekt entlang der Hauptkette des Polymers wirkt die helikale Konformation des Polymergerüsts als Verstärker der chiralen Information der Seitenketten, so dass die optische Aktivität des Polymers stets höher ist als die der Monomere.[62] Die Induktion einer Vorzugskonformation im Polymerrückgrat nimmt dabei mit zunehmender Entfernung des Stereozentrums in den Seitenketten zur Hauptkette ab,[90, 101] wie ein Vergleich der Drehwerte der in Abbildung 2.5 gezeigten Polymere verdeutlicht.[119] Den betragsmäßig höchsten Drehwert weist das Polymer poly-*(R)*-**58** auf, bei dem das Stereozentrum am nächsten an der Polymerkette liegt. Das Polymer poly-*(S)*-**60** besitzt hingegen eine deutlich geringere optische Aktivität, da das Stereozentrum zwei C-Atome weiter vom Polymerrückgrat entfernt ist.

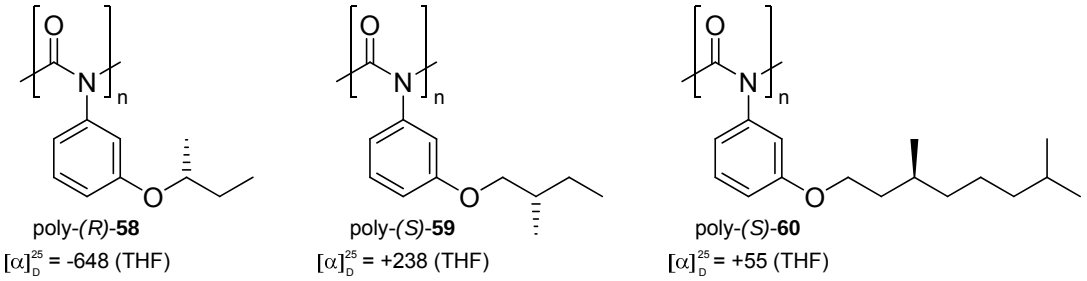
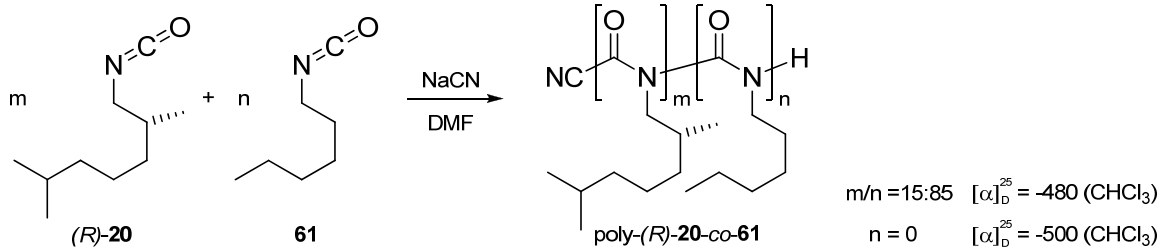


Abbildung 2.5: Abnehmender Drehwert bei zunehmender Entfernung des Stereozentrums in der Seitenkette vom Helixrückgrat.

2.4.2 Copolymere

Werden Copolymere aus einem achiralen und einem chiralen, enantiomerenreinen Monomer hergestellt, können kleine Mengen chiraler Seitengruppen zu einem hohen Überschuss einer bestimmten Helixgängigkeit führen.[101, 120, 121] Beispielsweise reichen in einem statistischen Polymer aus *(R)*-2,6-Dimethylheptylisocyanat (*(R)*-DMHIC) *(R)*-**20** und *n*-Hexylisocyanat (HIC) **61** 15 % des chiralen Monomers, um im Copolymer poly-*(R)*-**20**-*co*-**61** etwa denselben spezifischen Drehwert zu erhalten wie ihn das *(R)*-DMHIC-Homopolymer besitzt (Schema 2.10).[120]



Schema 2.10: Statistisches *sergeant and soldier*-Copolymer aus *(R)*-DMHIC *(R)*-**20** und HIC **61**.

Dieses nicht-lineare Verhalten wird durch den kooperativen Effekt verursacht, der in diesem Fall als *sergeant and soldier*-Effekt bekannt ist, da eine Minderheit chiraler *sergeants* eine Mehrheit achiraler *soldiers* zwingt, ihre bevorzugte helikale Konformation einzunehmen.[120] Besonders deutlich wird der nicht-lineare Effekt, wenn der Drehwert des Copolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**61** gegenüber seinem Gehalt an chiralen *sergeant*-Bausteinen betrachtet wird (Abbildung 2.6).

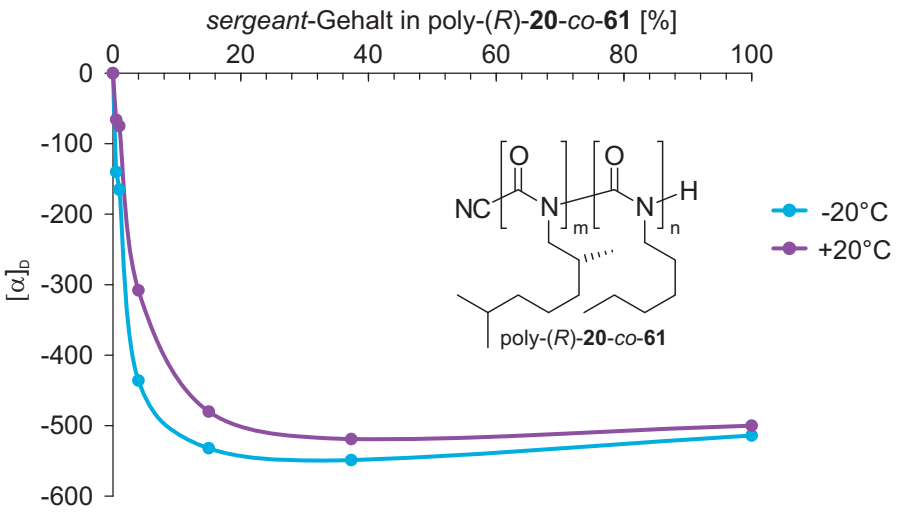


Abbildung 2.6: Drehwerte des Copolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**61** in Abhängigkeit des *sergeant*-Gehalts.[120]

Bei kleinen *sergeant*-Anteilen wird zunächst ein starker, nahezu linearer Anstieg des Betrags des Drehwertes beobachtet. In Folge sinkt zwischen etwa 4 und 15 % *sergeant*-Gehalt die Steigung der Kurve, bevor sich der Drehwert ab einem *sergeant*-Gehalt von ca. 15 % kaum noch verändert.[120]

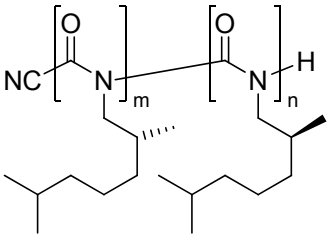
Der genaue Verlauf der Drehwert/*sergeant*-Gehalt-Kurve hängt stark von den jeweils eingesetzten Monomeren ab. So wird beispielsweise ein *sergeant* mit einem weit von der Helix entfernten Stereozentrum erst bei höheren Gehalten für einen maximalen Überschuss der von ihm bevorzugten Helixgängigkeit sorgen, während *sergeants* mit einer starken chiralen Induktion schon bei geringeren Gehalten zu einem großen Überschuss einer Helixkonformation führen.[88, 121] Auch das achirale Monomer kann auf das *sergeant and soldier*-Verhalten Einfluss nehmen, wenn es zum Beispiel mit sterisch anspruchsvollen Seitengruppen substituiert ist.[122]

Obwohl der *sergeant and soldier*-Effekt hauptsächlich an Copolymeren mit aliphatischen Seitengruppen untersucht wurde, sind auch arylische *sergeant and soldier*-Copolymere in der Literatur beschrieben.[112]

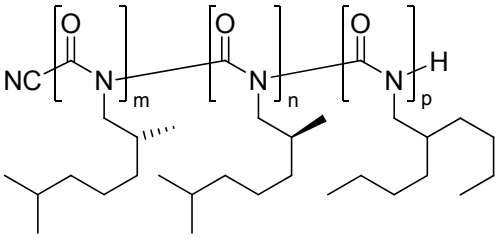
Eine weitere Konsequenz des kooperativen Effekts tritt bei der Polymerisation enantiomerenangereicherter Isocyanate auf. Der Überschuss eines der beiden Enantiomere führt zu einer starken Bevorzugung derjenigen helikalen Konformation im statistischen Copolymer, die im Homopolymer des im Überschuss vorliegenden Enantiomers erhalten wird. Green prägte für dieses Verhalten den Begriff *majority rule*, da die Mehrheit hier die Helixgängigkeit beherrscht.[101, 123]

So weist das Copolymer poly-*(R)*-**20**-*co*-*(S)*-**20** der beiden Enantiomere von DMHIC **20** einen starken nicht-linearen Effekt auf. Bereits ein Enantiomerenüberschuss von 12 % des *(R)*-Enantiomers *(R)*-**20** ist ausreichend, um im statistischen Copolymer poly-*(R)*-**20**-*co*-*(S)*-**20** beider Enantiomere dieselbe optische Aktivität zu erreichen wie im Homopolymer *(R)*-DMHIC *(R)*-**20** (Abbildung 2.7). Bei einem Enantiomerenüberschuss von nur 2 % des *(R)*-DMHIC *(R)*-**20** erreicht der spezifische Drehwert immer noch ein Drittel des Drehwertes des Homopolymers.[122, 123] In einem nachgewiesenermaßen statistischen Copolymer[124] ist es unwahrscheinlich, mehrere Monomereinheiten gleicher Konfiguration nebeneinander zu finden. Daher muss der Effekt der *majority rule* darauf beruhen, dass das im Überschuss befindliche Enantiomer die für es günstigere Händigkeit erzwingt. Die Triebkraft ist auch hier die

Bildung diastereomerer Helices und die Vermeidung der energetisch ungünstigen Wendepunkte.[123]



poly-*(R)*-**20**-*co*-*(S)*-**20** m/n = 52.4:48.6



poly-*(R)*-**20**-*co*-*(S)*-**20**-*co*-**62** m/n/p = 0.78:0.82:98.4

Abbildung 2.7: *Majority rule*-Copolymere.

Selbst bei der Copolymerisation eines lediglich enantiomerenangereicherten Monomers mit achiralen Monomeren finden sich solch hohe optische Aktivitäten im statistischen Terpolymer. Dieser Effekt ist bis zu sehr hohen Konzentrationen des achiralen Monomerbausteins zu finden und wird als *diluted majority rule* bezeichnet.[122, 125] Das Terpolymer poly-*(R)*-**20**-*co*-*(S)*-**20**-*co*-**62** aus 98.4 mol-% achiralen Bausteinen 2-Butylhexylisocyanat **62** und 1.6 mol-% chiralen Einheiten DMHIC **20** mit einem Enantiomerenüberschuss von 2.8 % besitzt beispielsweise dieselbe optische Aktivität wie das Copolymer poly-*(R)*-**20**-*co*-*(S)*-**20** mit demselben Enantiomerenüberschuss (Abbildung 2.7).[122] Erst bei einem Anteil des achiralen Bausteins von 99.2 mol-% wurde ein Abfall der optischen Aktivität beobachtet. Zwar sorgen die achiralen Seitenketten für eine „Verdünnung“ der chiralen Beiträge im Terpolymer, jedoch verlängern sich durch ihre Anwesenheit die Helixsegmente einheitlicher Konformation, da sie selbst keine bevorzugte Helixgängigkeit besitzen. Dies führt zu einer Verstärkung der kooperativen Effekte, so dass der Verdünnungseffekt wieder ausgeglichen wird.

Schließlich können Copolymere aus verschiedenen chiralen, nicht racemischen Monomeren hergestellt werden. Vorhersagen über deren stereochemisches Verhalten sind allerdings sehr schwer, da dafür die jeweilige chirale Induktion der Monomere gegeneinander abgewogen werden muss. In *mismatched*-Fällen kann es sogar dazu kommen, dass sich die chiralen Induktionen der Monomere gerade kompensieren, so dass ein insgesamt achirales Copolymer ohne Vorzugskonformation erhalten wird.[126, 127]

2.5 Katalyse mit funktionalisierten helikal chiralen Polymeren

Das in der Arbeitsgruppe von M. Reggelin entwickelte Konzept, funktionalisierte helikal chirale Polymere als Liganden für die Metallkatalyse bzw. als Organokatalysatoren einzusetzen, wird dort an verschiedenen Polymerklassen erforscht.[43, 44, 63, 64, 128-133] So werden sowohl statische Polymere (Polymethacrylate, Polychinoxaline, Polyisocyanide, Polyguanidine) als auch dynamische Polymere (Polyisocyanate, Polyacetylene) untersucht. Auf dem Gebiet der Polyisocyanate und der Polymethacrylate konnten bereits Liganden in metallbasierten Katalysen getestet[43, 44] und ein pyridyl-*N*-oxid-substituiertes Polymethacrylat[64] als Organokatalysator eingesetzt werden. Im Folgenden sollen die hierbei gewonnenen Erkenntnisse beschrieben sowie die Konsequenzen vorgestellt werden, die sich daraus für die Zielstellung der vorliegenden Arbeit ergaben.

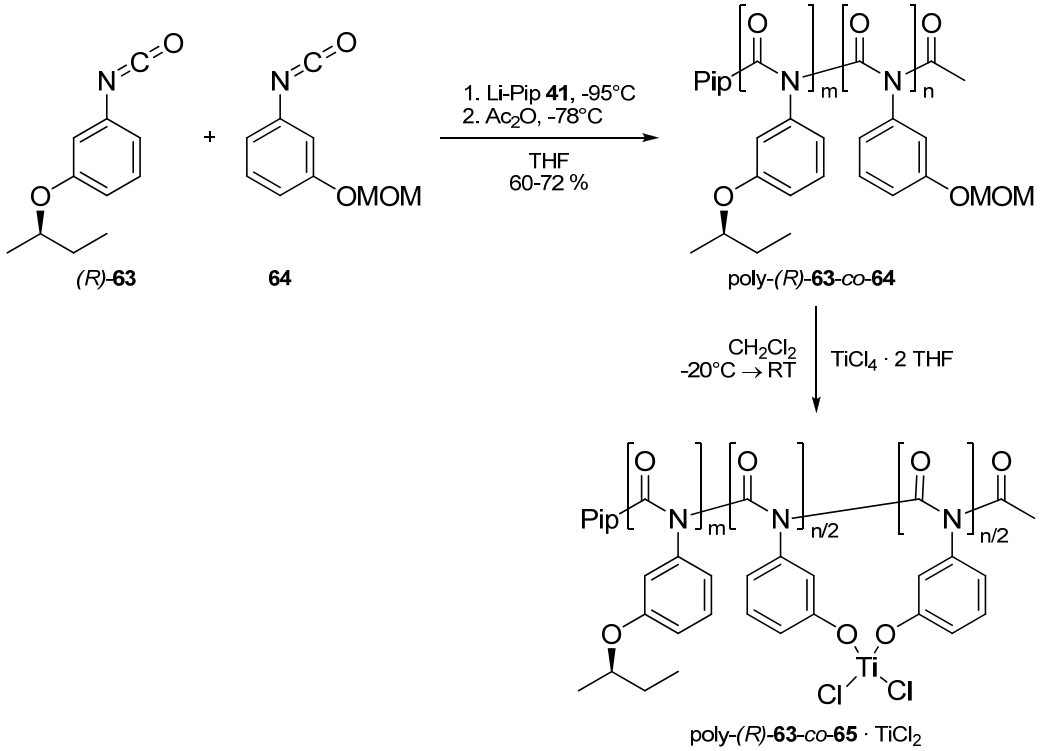
2.5.1 Helikal chirale funktionalisierte Polyisocyanate

Polyisocyanate als Liganden für die asymmetrische Übergangsmetallkatalyse bzw. als Organokatalysatoren erfordern einen definierten Aufbau. Sie müssen eine einheitliche Helix mit möglichst wenigen Wendepunkten bilden und darüber hinaus Seitengruppen besitzen, die mit einem oder mehreren Donoratomen funktionalisiert sind, welche entweder selbst als organokatalytisch aktive Stelle fungieren oder Übergangsmetallatome als katalytisch aktive Zentren komplexieren.

Um das Konzept möglichst variabel zu gestalten, werden *sergeant and soldier*-Copolymere synthetisiert, d.h. ein chiraler, enantiomerenreiner, nicht-donor-funktionalisierter *sergeant* wird mit einem großen Überschuss eines achiralen, donorfunktionalisierten *soldiers* copolymerisiert. Es soll gerade soviel *sergeant*-Monomer verwendet werden, dass eine Helix mit möglichst großem Enantiomerenüberschuss entsteht, da, wie zuvor beschrieben, Liganden/Organokatalysatoren erwünscht sind, die als dominierendes Chiralitätselement die helikale Konformation besitzen.

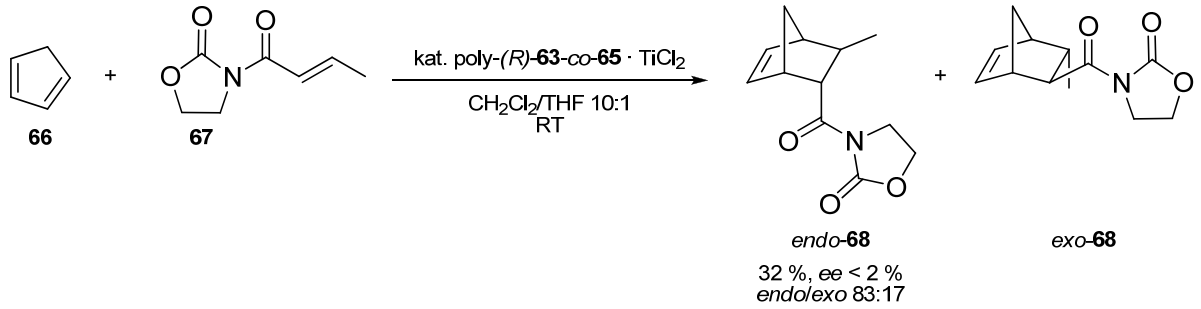
S. Dörr synthetisierte im Rahmen seiner Dissertation das statistische *sergeant and soldier*-Copolymer poly-*(R)*-**63**-*co*-**64** aus dem MOM-geschützten phenolischen *soldier* **64** und dem *sergeant (R)*-**63** (Schema 2.11).[134] In einer entschützenden Komplexierung wurden in einem Schritt die OH-Gruppen freigesetzt und

anschließend direkt mit Titan komplexiert, so dass der Titan-Polymer-Komplex poly-*(R)*-**63**-*co*-**65** · $TiCl_2$ entstand.



Schema 2.11: Synthese des phenolischen Titankomplexes poly-*(R)*-**63**-*co*-**65** · $TiCl_2$.

Dieser wurde als Katalysator in der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien **66** und *N*-Crotonyloxazolidin-2-on **67** getestet (Schema 2.12). Zwar wurde dabei eine befriedigende *endo/exo*-Selektivität von 83:17 erzielt, jedoch war die Ausbeute des *endo*-Produkts *endo*-**68** mit 32 % gering und der Enantiomerenüberschuss verschwindend klein.



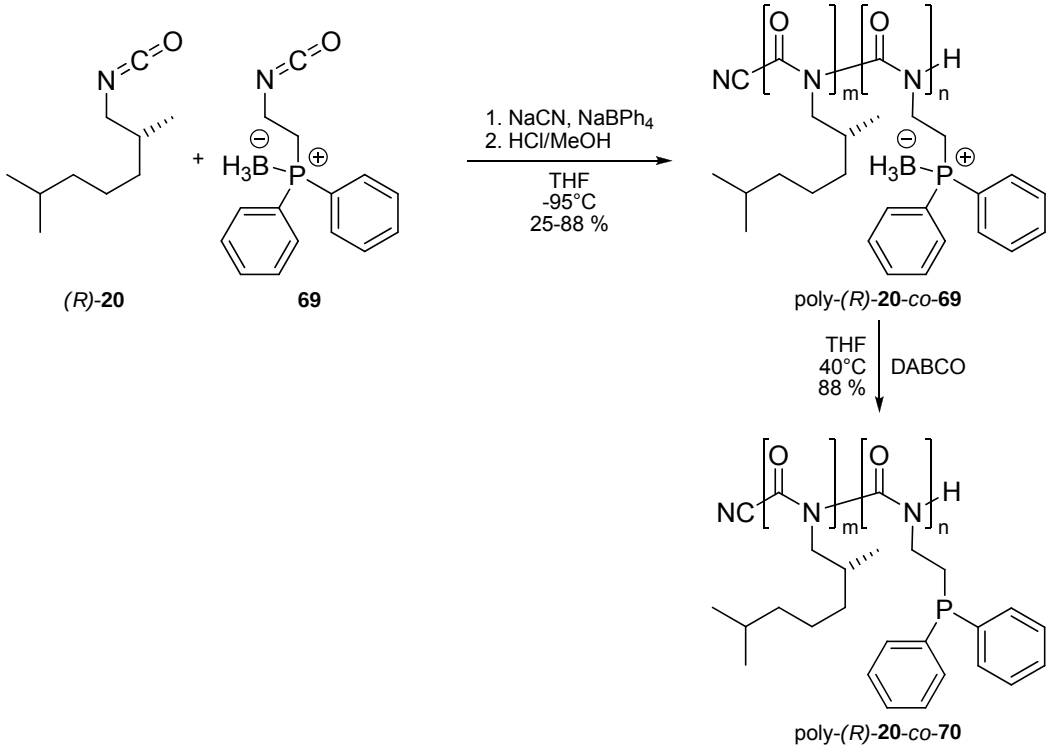
Schema 2.12: Einsatz des Titankomplexes poly-*(R)*-**63**-*co*-**65** · $TiCl_2$ als Katalysator in einer Diels-Alder-Addition.

Ein Grund für dieses unbefriedigende Ergebnis könnte die schlechte Löslichkeit des Katalysators poly-*(R)*-**63**-*co*-**65** · $TiCl_2$ in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln sein.

So musste THF zur Löslichkeitsvermittlung zugegeben werden. Koordinierende Lösungsmittelmoleküle können hier um die Koordinationsstellen am Zentralatom in Konkurrenz zu dem polymeren Liganden treten, wodurch achirale Komplexe entstehen, die die Reaktion unter Umständen zwar katalysieren, aber keine asymmetrische Induktion ausüben. Darüber hinaus wurden die geringen Enantiomerenüberschüsse auf einen möglicherweise ungenügenden Chiralitätstransfer von der Helix in die Seitenketten zurückgeführt.

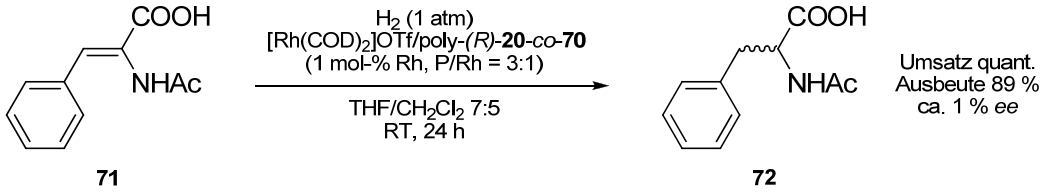
M. Klußmann gelang in seiner Dissertation erstmals die Synthese phosphanfunktionalisierter Polyalkylisocyanate.[44, 135] Phosphor bietet sich neben Sauerstoff insbesondere als Donoratom an, da er bereits als solches in vielen Katalysatorsystemen für die unterschiedlichsten Reaktionen eingesetzt wird (siehe Kapitel 2.7). Des Weiteren bietet Phosphor den großen Vorteil, dass mit ^{31}P-NMR-Spektroskopie eine zusätzliche Analysenmethode zur Verfügung steht, um phosphorhaltige Verbindungen zu charakterisieren.

In einer anionischen Polymerisation konnte mit Natriumcyanid als Initiator aus dem alkylischen *sergeant (R)*-DMHIC **20** und dem borangeschützten *soldier* 2-Diphenylphosphanethylisocyanat **69** das Copolymer poly-*(R)*-**20**-*co*-**69** hergestellt werden (Schema 2.13).



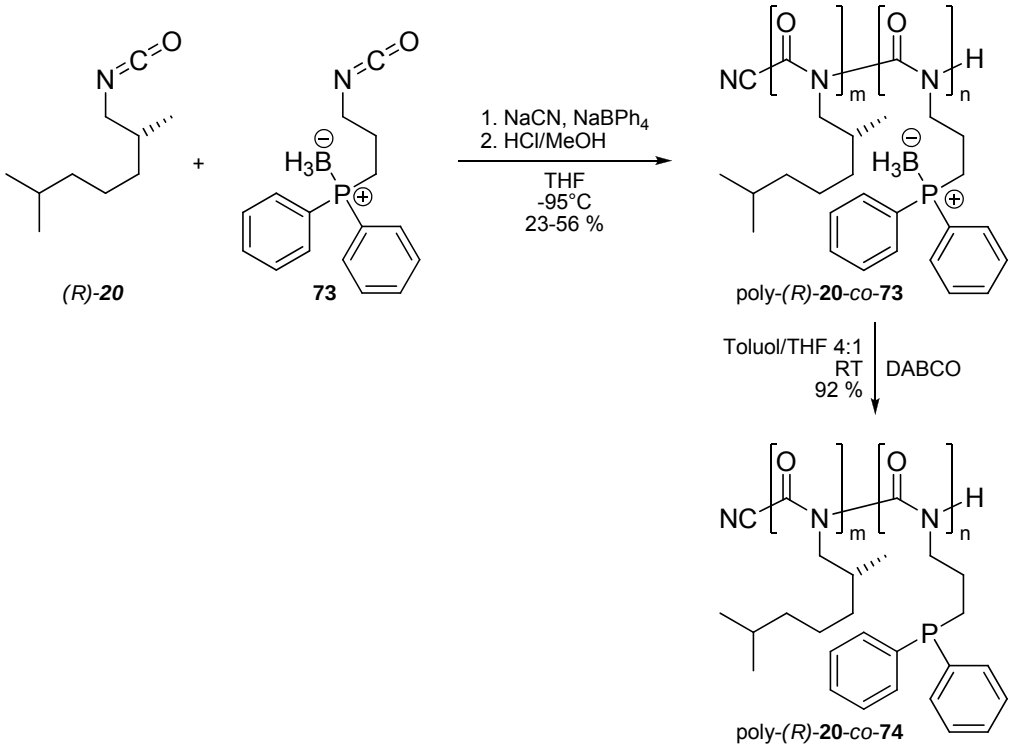
Schema 2.13: Synthese des phosphansubstituierten Liganden poly-*(R)*-**20**-*co*-**70**.

Nach Entschützung der Phosphangruppe mit DABCO wurde das erhaltene Polymer poly-*(R)*-**20**-*co*-**70** mit Rhodium komplexiert und als Ligand in der rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von α-*N*-Acetamidozimtsäure **71** getestet (Schema 2.14).



Schema 2.14: Einsatz des Copolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**70** als Ligand in einer rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung.

Es zeigte sich, dass der aus dem Rhodium-Precursor $[Rh(COD)_2]OTf$ und dem polymeren Liganden poly-*(R)*-**20**-*co*-**70** generierte Komplex eine große Aktivität für die Katalyse aufwies, die mit quantitativem Umsatz verlief. Allerdings war die asymmetrische Induktion in dem Produkt **72** mit ca. 1 % Enantiomerenüberschuss kaum messbar.

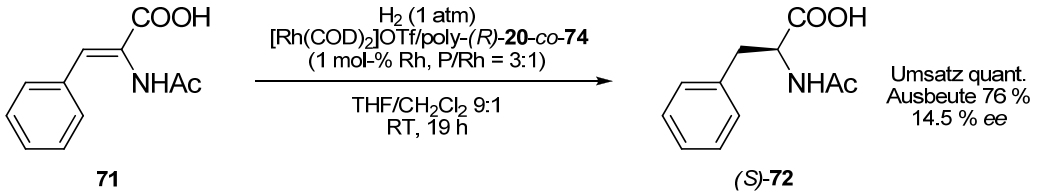


Schema 2.15: Synthese des phosphansubstituierten Liganden poly-*(R)*-**20**-*co*-**74**.

Neben dem Liganden poly-*(R)*-**20**-*co*-**70** gelang M. Klußmann die analoge Synthese eines weiteren Copolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**73** mit dem *sergeant (R)*-DMHIC *(R)*-**20**.

Als *soldier* kam in diesem Fall das borangeschützte 3-Diphenylphosphanpropyl-isocyanat **73** zum Einsatz (Schema 2.15).

Auch der nach Entschützung mit DABCO in diesem System entstandene Komplex aus $[Rh(COD)_2]OTf$ und dem Liganden poly-*(R)*-**20**-*co*-**74** zeigte hohe katalytische Aktivität, die Reaktion verlief mit quantitativem Umsatz (Schema 2.16). Das *(S)*-Enantiomer des Produktes *(S)*-2-Acetamido-3-phenylpropansäure *(S)*-**72** wurde diesmal mit einem Enantiomerenüberschuss von 14.5 % erhalten.



Schema 2.16: Einsatz des Copolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**74** als Ligand in einer rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung.

Wie auch bei dem mit phenolischen Seitenketten substituierten Polyisocyanat poly-*(R)*-**63**-*co*-**65** wurde bei den phosphansubstituierten Polymeren eine schlechte Löslichkeit in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln beobachtet, was als eine Erklärung für die schlechte asymmetrische Induktion herangezogen wurde. Daneben wiesen sowohl poly-*(R)*-**20**-*co*-**70** als auch poly-*(R)*-**20**-*co*-**74** nur relativ geringe optische Aktivitäten auf. Allerdings besaß poly-*(R)*-**20**-*co*-**74** eine größere optische Aktivität als poly-*(R)*-**20**-*co*-**70**, da die Monomerbausteine im Copolymer poly-*(R)*-**20**-*co*-**74** nahezu statistisch verteilt vorlagen, während es sich bei poly-*(R)*-**20**-*co*-**70** eher um ein Blockcopolymer handelte. Auf diese Weise ließe sich erklären, weshalb mit Hilfe von poly-*(R)*-**20**-*co*-**74** höhere Enantiomerenüberschüsse erzielt werden konnten als mit poly-*(R)*-**20**-*co*-**70**.

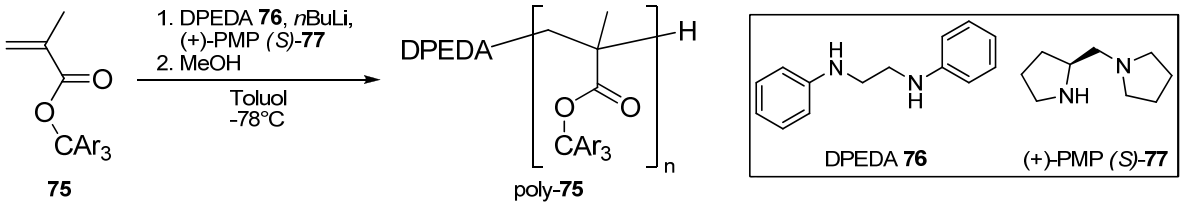
Wie im Falle des vorgestellten phenolischen Liganden poly-*(R)*-**63**-*co*-**65** wurde auch bei den phosphanfunktionalisierten Polyisocyanaten die Ursache für die schlechte asymmetrische Induktion auf einen ungenügenden Chiralitätstransfer von der Helix auf die Seitenketten zurückgeführt. So scheinen die relativ langen Alkylketten zu flexibel und die Phosphangruppen zu weit vom Helixrückgrat entfernt zu sein, um eine einheitliche Mikroumgebung der katalytisch aktiven Rhodium-Atome zu gewährleisten. Durch die Flexibilität der phosphanfunktionalisierten Seitengruppen können mehrere Koordinationsgeometrien in den Rhodium-Komplexen, zum Beispiel

zwischen direkt benachbarten Monomereinheiten oder zwischen Monomereinheiten über eine Helixwindung hinweg, möglich werden.

Allgemein konnte gezeigt werden, dass sowohl phenolische Polyarylisocyanate als auch phosphanfunktionalisierte Polyisocyanate durchaus viel versprechende Liganden für die asymmetrische Katalyse sind, da poly-*(R)*-**63**-*co*-**65**, poly-*(R)*-**20**-*co*-**70** und poly-*(R)*-**20**-*co*-**74** hohe katalytische Aktivitäten in den Testreaktionen aufwiesen. Jedoch müssen die Polymere weiter optimiert werden, um bessere asymmetrische Induktionen zu erreichen. Zum einen muss beispielsweise durch die Einführung von Alkylketten die Löslichkeit der Polymere in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln verbessert werden, zum anderen muss der Transfer der helikalen Chiralität des Polymergerüsts auf die Seitenketten in stärkerem Maße gewährleistet werden.

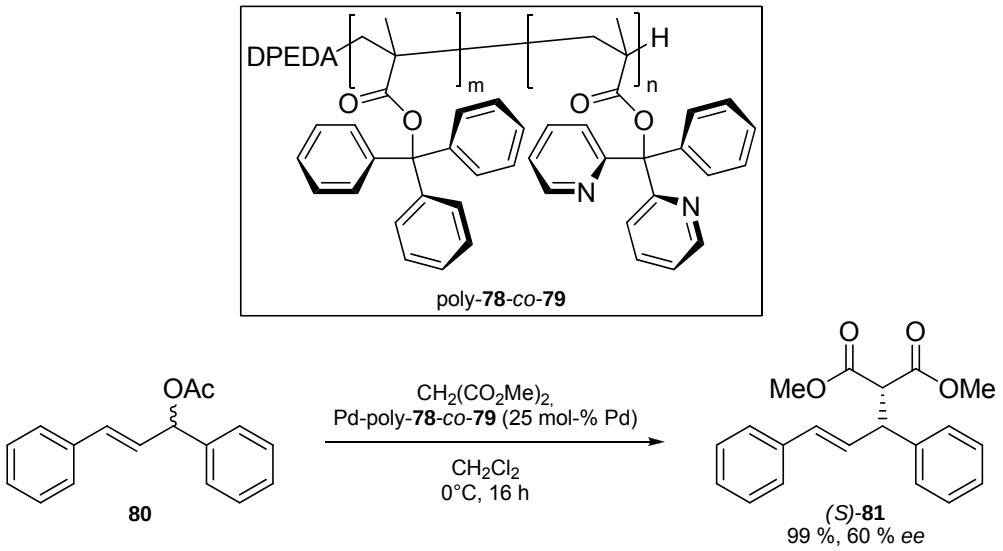
2.5.2 Helikal chirale funktionalisierte Polytriarylmethylmethacrylate

Helikal chirale Polymethacrylate können durch gangselektive anionische Polymerisation von Methacrylsäureestern **75** mit sterisch überfrachteten Triarylmethylsubstituenten synthetisiert werden. Ist während der Polymerisation zum Beispiel mit *N*,*N'*-Diphenylethylendiamin DPEDA **76** als Initiator ein chiraler, enantiomerenreiner Ligand wie Pyrrolidinomethylpyrrolidin (+)-PMP *(S)*-**77** für das aktive Ende des Polymers zugegen, werden einhändig helikale Strukturen erzielt (Schema 2.17).[136, 137]



Schema 2.17: Synthese einhändig helikaler Polytriarylmethylmethacrylate.

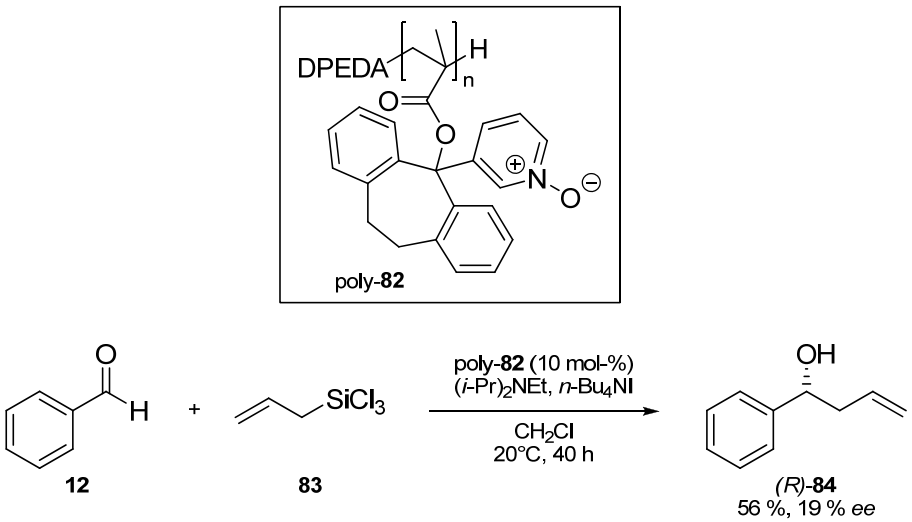
M. Holbach konnte das analog dieser Methode synthetisierte Polymethacrylat poly-**78**-*co*-**79** als Ligand in der palladiumkatalysierten Alkylierung von Diphenylpropenylacetat **80** mit Dimethylmalonat einsetzen, welches mit bis zu 60 % gute Enantiomerenüberschüsse im Produkt *(S)*-**81** ergab (Schema 2.18).[43, 44]



Schema 2.18: Das Polymethacrylat poly-**78**-*co*-**79** als Ligand für Palladium in einer asymmetrischen Alkylierung.

Dieses positive Ergebnis wird einem effektiven Chiralitätstransfer von dem helikalen Rückgrat hin zu den katalytisch aktiven Stellen im Polymer-Metall-Komplex zugeschrieben. So wird vermutet, dass das Helixgerüst chirale Propellerkonformationen der Triarylmethyleinheit in poly-**78**-*co*-**79** induziert, wodurch die chirale Information der Helix an die Koordinationsstellen und damit in die Konfiguration des Produktes übertragen wird.[44] Dies war das erste Beispiel für den Einsatz eines polymeren Liganden in der asymmetrischen Katalyse, dessen helikales Rückgrat das einzige stereogene Element darstellt.

Auch bei der Verwendung *N*-oxidierter pyridylsubstituierter Polymethacrylate wie poly-**82** als Organokatalysatoren wird vermutet, dass das helikale Rückgrat des Polymers die Stellung der Arylsubstituenten steuert, wodurch die in der Katalyse aktiven Donorpositionen beeinflusst werden. Das von C. Müller synthetisierte Polymethacrylat poly-**82** wurde als Organokatalysator in der asymmetrischen Allylierung von Benzaldehyd **12** mit Allyltrichlorsilan **83** getestet. Dabei konnte das Produkt *(R)*-1-Phenyl-4-butenol *(R)*-**84** mit einem Enantiomerenüberschuss von 19 % isoliert werden (Schema 2.19).[64]



Schema 2.19: Das pyridyl-*N*-oxid-substituierte Polymethacrylat poly-**82** als Organokatalysator in einer asymmetrischen Allylübertragung.

Wie bei den Polyisocyanaten konnte durch die vorgestellten Katalyseergebnisse mit sterisch überfrachteten Polymethacrylaten die Validität des in der Arbeitsgruppe Reggelin entwickelten Katalysekonzepts bestätigt werden. Die dennoch geringen Enantiomerenüberschüsse können durch die Vielzahl der möglichen diastereomorphen propellerartigen Konformationen der Triarylmethyleinheit erklärt werden, die durch die helikale Überstruktur des Polymers induziert werden können.[138] Dies wirkt sich negativ auf die Selektivität der katalytisch aktiven Zentren aus, da dadurch uneinheitliche Mikroumgebungen entlang der jeweiligen Polymerkette entstehen. So wird auch durch diese Ergebnisse deutlich, dass ein effektiver Chiralitätstransfer von der helikalen Überstruktur auf die katalytisch aktiven Zentren für eine gute Selektivität in der Katalyse unerlässlich ist. Im folgenden Kapitel werden weitere Konzepte des Chiralitätstransfers vorgestellt und Möglichkeiten aufgezeigt, diese auf die helikal chiralen Polyisocyanate als polymere Liganden oder Organokatalysatoren zu übertragen.

2.6 Chiralitätstransfer

Unter Chiralitätstransfer soll hier verstanden werden, dass durch ein Chiralitätselement in einem Teil eines Moleküls chirale Konformationen in anderen Molekülteilen induziert werden. Die Idee des Chiralitätstransfers innerhalb des Konzepts, funktionalisierte helikal chirale Polymere als Organokatalysatoren zu verwenden, ist in Abbildung 2.8 verdeutlicht. Dabei ist zu beachten, dass hier die helikale

Überstruktur das nahezu einzige stereogene Element der Katalysatoren darstellen soll. Somit muss mittelbar über die Helix die Mikroumgebung der katalytisch aktiven Stellen kontrolliert und einheitlich gestaltet werden. Wie bei den vorangehend beschriebenen Polymethacrylaten können aus der Vielzahl diastereomorpher Propellerkonformationen durch die Helix bevorzugte Konformationen ausgewählt werden (Abbildung 2.8, **a**). Dass dieses Konzept bisher nur zu ungenügender Selektivität geführt hat, wurde in Abschnitt 2.5.2 ausgeführt. Ein weiteres mögliches Konzept könnte die Ausnutzung des geminalen Diaryleffekts sein (Abbildung 2.8, **b**).[139] Schließlich bietet sich für diesen Zweck die Kontrolle labiler *tropos*-Biarylachsen an (Abbildung 2.8, **c**). Die beiden letztgenannten Konzepte sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

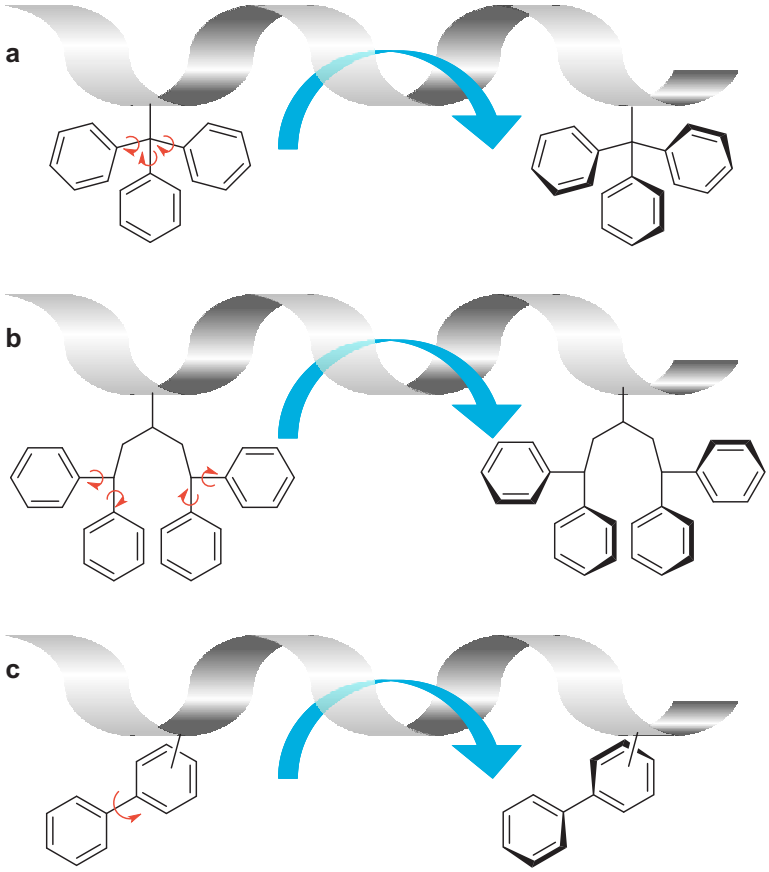
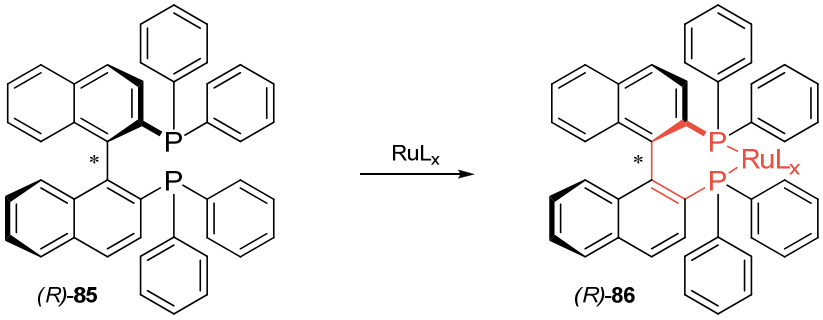


Abbildung 2.8: Idee des Chiralitätstransfers innerhalb des Konzepts der Verwendung funktionalisierter helikal chiraler Polymere als Organokatalysatoren.

2.6.1 Geminaler Diaryleffekt

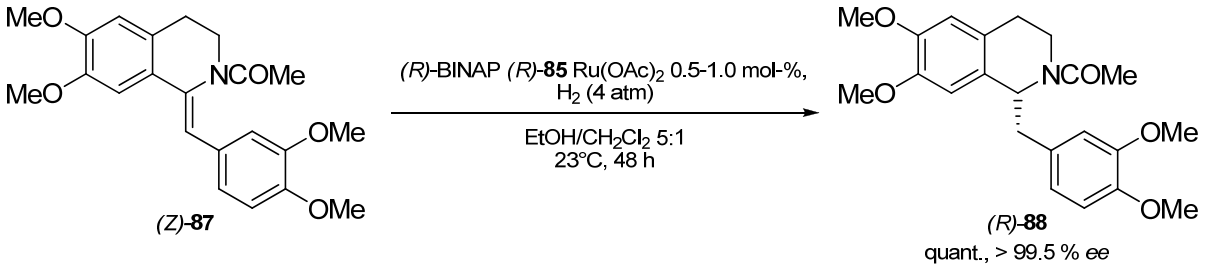
Es existiert eine Reihe sehr erfolgreicher stereoselektiver Liganden/Katalysatoren, die als gemeinsames Strukturelement Diphenyl- oder allgemein Diarylgruppen enthalten.[7, 139-143] In einem chiralen Molekül sind die beiden Arylgruppen eines Diaryl-

systems diastereotop und können nicht nur die Konformation um eine benachbarte Einfachbindung fixieren, sondern selbst auch als Stereodirektoren wirken.[139] Dieses Phänomen wird als geminaler Diaryleffekt[139] bezeichnet und findet sich beispielsweise in dem bekannten Liganden BINAP **85** (Schema 2.20).[7]



Schema 2.20: Komplexierung von RuL_x durch *(R)*-BINAP *(R)*-**85**.

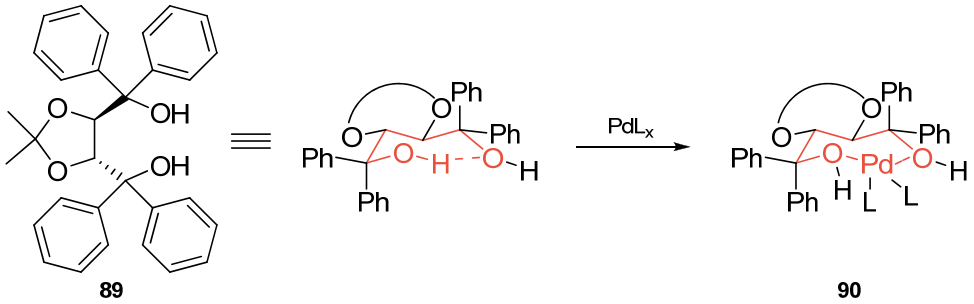
BINAP **85** ist ein C_2-symmetrisches, konformativ fixiertes Diphosphan, welches geometrisch eindeutig definierte siebengliedrige Chelatringe in dem Komplex *(R)*-**86** (rot in Schema 2.20) ausbildet, deren Kohlenstoffatome ausschließlich sp^2-hybridisiert sind.[7] Über die Chelatstruktur wird die axiale Chiralität des BINAP-Liganden an die Metallkoordinationsstellen übertragen.[144, 145] Außerdem wird durch die chirale Achse die Anordnung der an die Phosphoratome gebundenen Phenylringe vorgegeben, was entscheidend für die hervorragende Fähigkeit der Enantiomerenunterscheidung an den reaktiven Koordinationsstellen ist.[7] Beim Einsatz eines Komplexes aus *(R)*-BINAP *(R)*-**85** und Ruthenium(II)acetat in der asymmetrischen Hydrierung des *(Z)*-Enamids *(Z)*-**87** konnte das *(R)*-Produkt *(R)*-**88** beispielsweise bei quantitativer Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschuss von 99.5 % erhalten werden.[146]



Schema 2.21: Einsatz von *(R)*-BINAP *(R)*-**85** in einer enantioselektiven Hydrierung.

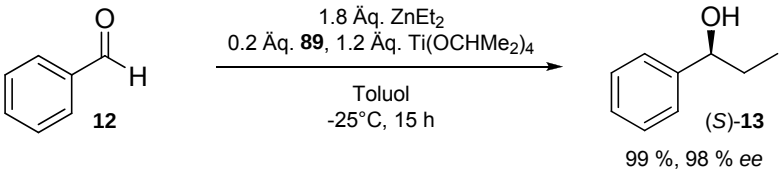
Auch die Diarylmethanolgruppen der TADDOLe wie **89** führen zu zwei C_2-symmetrischen chiralen Taschen für stereoselektive Reaktionen bzw. für Wirt-Gast-Wechselwirkungen (Schema 2.22).[139] Die zentrochiralen Gruppen in **89** sorgen dafür,

dass die Phenylringe an den benachbarten C-Atomen bestimmte diastereomorphe Konformationen einnehmen, durch die wiederum die Umgebung der aktiven Stellen des Liganden bestimmt wird. Auf diese Weise wird letztendlich die chirale Information der stereogenen Zentren über die Induktion diastereomorpher Konformationen an den Ort der Katalyse transferiert. Durch die paarweise quasi-äquatoriale und quasi-axiale Anordnung der Phenylringe nehmen TADDOLe bevorzugt eine Konformation ein, die die Ausbildung einer Wasserstoffbrücken-bindung erlaubt, so dass wie bei BINAP **85** ein Siebenring entsteht (rot in Schema 2.22). Ein Nebeneffekt dieser Anordnung ist, dass bei der Komplexierung eines Metallatoms keine großen konformationellen Änderungen nötig sind (siehe Struktur **90**), was TADDOLe zu idealen Chelatbildnern macht.[143]



Schema 2.22: Geminaler Diaryleffekt bei TADDOLen.

Als Beispiel für den erfolgreichen Einsatz von TADDOLen als Liganden in der asymmetrischen Katalyse ist in Schema 2.23 die Verwendung eines Titankomplexes des TADDOLs **89** in der asymmetrischen Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **12** gezeigt. Das *(S)*-konfigurierte Produkt *(S)*-**13** konnte dabei bei quantitativer Ausbeute in sehr gutem Enantiomerenüberschuss von 98 % erhalten werden.[147]



Schema 2.23: Einsatz eines Titankomplexes des TADDOLs **89** als Katalysator in der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **12**.

Die vorgestellten Beispiele zeigen eindrucksvoll, dass durch den geminalen Diaryl-effekt ein effektiver Chiralitätstransfer von axial chiralen Zentren in **85** bzw. von zentrochiralen Gruppen in **89** auf Diarylsysteme ausgeübt wird, deren Konformation

für die Selektivität der Liganden in der asymmetrischen Katalyse mitverantwortlich ist. Es bietet sich somit an, zu überprüfen, ob das helikal chirale Rückgrat eines entsprechend funktionalisierten Polyisocyanats ebenfalls für einen geminalen Diaryleffekt in Diarylgruppen der Seitenketten sorgen kann. In Abbildung 2.9 sind die verschiedenen Konzepte einander gegenübergestellt.

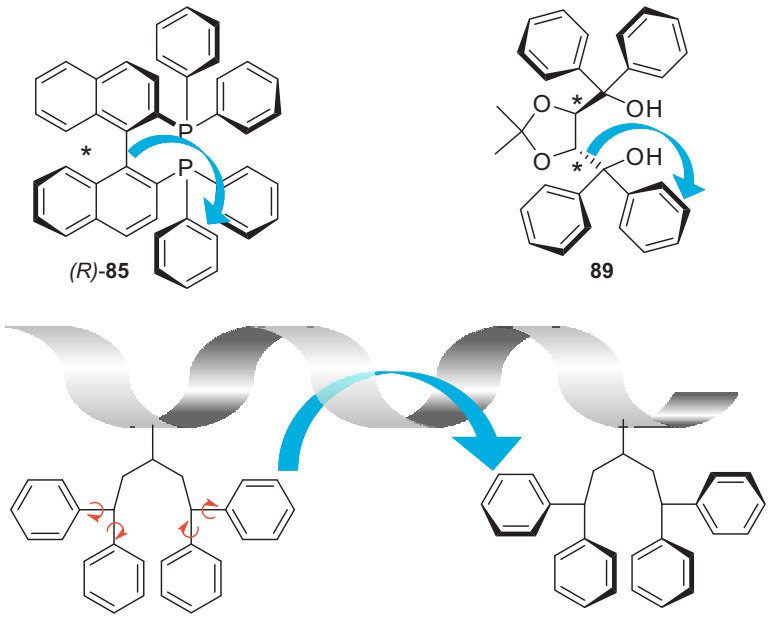


Abbildung 2.9: Geminaler Diaryleffekt induziert durch verschiedene Chiralitätselemente.

2.6.2 Kontrolle konfigurationslabiler Achsen

Biarylsysteme haben sich inzwischen als wichtiges Strukturmotiv in der Metall- und Organokatalyse etabliert. Die Biarylachse stellt ein stereogenes Element dar, da durch Rotation um die Einfachbindung zwischen den Arylringen verschieden konfigurierte Isomere zugänglich sind. Je nach Größe der Rotationsbarriere um diese Bindung werden konfigurationslabile und konfigurationsstabile Achsen unterschieden.

Nach K. Mikami werden konfigurationslabile Achsen als *tropos*-Achsen bezeichnet, während konfigurationsstabile Achsen *atropos*-Achsen genannt werden.[148] Diese Begrifflichkeit leitet sich vom Griechischen *a* = nicht und *tropos* = Drehung ab. Die sogenannte Atropisomerie liegt nach einer willkürlichen Definition vor, wenn die Rotation um die Einfachbindung gehindert ist und die Halbwertszeit eines Atropisomers mindestens 1000 s beträgt, die Verbindung liegt dann bei Raumtemperatur als ein Konformer vor. Ist die Halbwertszeit kleiner als 1000 s, liegen nach dieser Definition *tropos*-Achsen vor, bei Raumtemperatur können sich die einzelnen Rotationsisomere ineinander umwandeln.[149] Die Temperaturabhängigkeit

der Atropisomerie eröffnet dabei die Möglichkeit, die Konformation einer nicht einheitlichen *atropos*-Achse durch gezieltes Erwärmen und Abkühlen zu vereinheitlichen (*annealing*).

Voraussetzung für das Vorliegen konfigurationsstabiler axial chiraler Biarylmoleküle ist zum einen die gehinderte Rotation um die Einfachbindung zwischen den Arylringen und zum anderen das Vorliegen verschiedener Substituenten auf beiden Seiten der Achse wie in der allgemeinen Struktur **91** in Abbildung 2.10. In den meisten Fällen entscheidet der sterische Anspruch der Substituenten in 2- und 2'-Position der Biarylsysteme darüber, ob es sich um konfigurativ stabile oder labile Verbindungen handelt. So ist eine zweifach *ortho*-substituierte Biarylachse bei Raumtemperatur meist frei drehbar wie in Biphenol **92**. Drei *ortho*-Substituenten wie in **93** können bereits zu konfigurativ stabilen Achsen führen, während Vierfach-*ortho*-Substitution auch mit kleinen Substituenten in aller Regel zu konfigurativer Stabilität führt.[149] Als Liganden für Übergangsmetalle oder als Organokatalysatoren eingesetzte, konfigurativ stabile axial chirale Verbindungen enthalten sehr häufig eine Binaphtholeinheit. Eine bekannte Verbindung ist BINOL **94**. Obwohl für die Substituenten von BINOL **94** A = A' und B = B' gilt, handelt es sich um ein chirales Objekt mit einer C_2-Achse.[149]

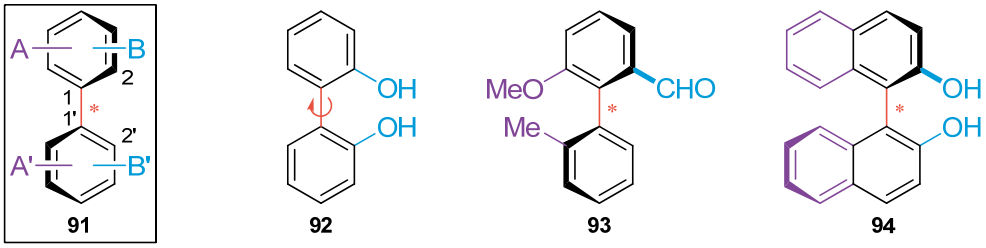
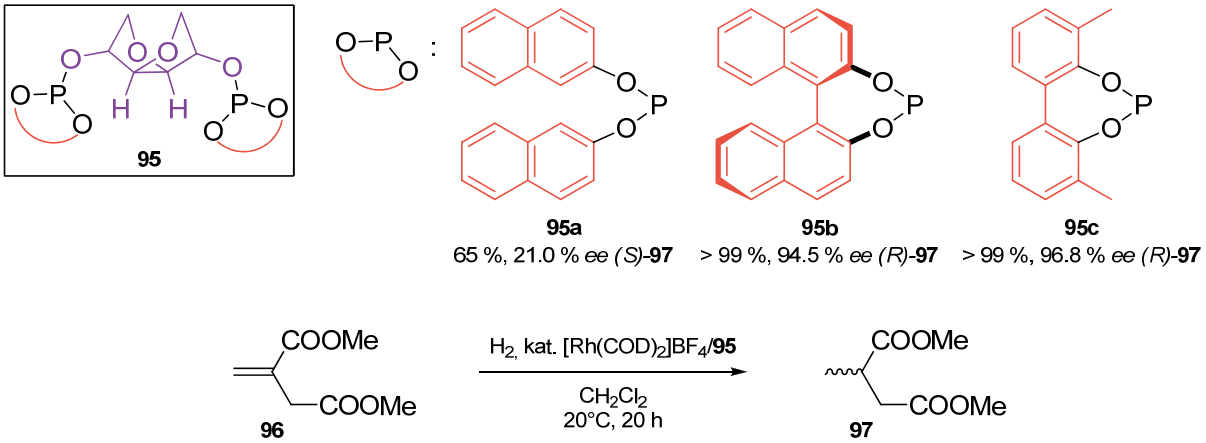


Abbildung 2.10: Voraussetzungen für das Vorliegen konfigurationsstabiler axial chiraler Biarylmoleküle **91**; Biphenol **92** als Beispiel eines konfigurativ labilen Biaryls; Beispiele für konfigurativ stabile Biarylsysteme: **93** und **94**.

Für den erfolgreichen Einsatz konfigurativ stabiler *atropos*-Liganden in der Katalyse wird dabei verantwortlich gemacht, dass durch die Auslenkung der beiden Biarylsysteme aus der Koplanarität eine einheitliche und starre chirale Mikroumgebung am Ort der Katalyse erzeugt wird.

Erst in den letzten Jahren kam die Idee auf, sich konfigurativ *labile* Biaryleinheiten in Katalysatorsystemen zunutze zu machen, indem sie durch andere Chiralitätselemente in eine stabile Konformation gezwungen werden. Ähnlich wie bei von vornherein

konfigurativ stabilen *atropos*-Biarylen erzeugen sie dadurch eine einheitliche Mikroumgebung. Dieses Konzept wurde erstmals von M. Reetz verfolgt, der Diphosphitliganden **95** in der rhodiumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung von Itaconsäuredimethylester **96** einsetzte (Schema 2.24).[150] Die verwendeten Diphosphitliganden bestanden aus einer zentrochiralen Zuckerkomponente (violett in Schema 2.24), an die phosphitische Komponenten angebunden wurden (rot in Schema 2.24).



Schema 2.24: Rhodiumkatalysierte asymmetrische Hydrierung von Itaconsäuredimethylester **96** mit Diphosphitliganden **95**.

Die geringste Ausbeute an Produkt **97** und der mit 21.0 % schlechteste Enantiomerenüberschuss wurden mit Hilfe des Bis-Dinaphthol-Liganden **95a** erhalten. Besser geeignet waren offensichtlich Liganden mit biarylischen Phosphitkomponenten. So wurde mit dem eine *atropos*-Achse enthaltenden Liganden **95b** ein wesentlich besserer Enantiomerenüberschuss von 94.5 % erzielt. Der beste Enantiomerenüberschuss (96.8 %) wurde jedoch interessanterweise mit dem Liganden **95c** erzielt, dessen Biarylkomponente aus einer *labilen tropos*-Einheit bestand.

Der hohe mit dem Liganden **95c** erhaltene Enantiomerenüberschuss kann durch zwei Szenarien erklärt werden: (1) Die zentrochirale Einheit induziert zwei miteinander im Gleichgewicht stehende diastereomorphe Konformationen in der *tropos*-Biarylachse. Reagiert eine dieser Konformationen unter kinetischer Kontrolle schneller als die andere Konformation, wird bevorzugt ein Enantiomer des Produktes gebildet, auch wenn die schneller reagierende Konformation im Unterschuss vorliegt. Unter thermodynamischer Kontrolle würde vor allem die im Überschuss vorhandene Konformation zur Produktbildung beitragen und bevorzugt ein Enantiomer bilden. Im

Idealfall verstärken sich thermodynamische und kinetische Effekte, indem die im Überschuss vorliegende Konformation zusätzlich die schneller reagierende ist. (2) Die zentrochirale Einheit induziert bevorzugt eine diastereomorphe Konformation in der *tropos*-Biarylachse, so dass ebenfalls vor allem ein Enantiomer des Produktes gebildet wird.[148] In beiden Fällen findet offensichtlich ein effektiver Chiralitätstransfer von einem Chiralitätselement auf eine *tropos*-Biarylachse statt, welcher sich im Enantiomerenüberschuss des gebildeten Produktes widerspiegelt. Somit scheint die Kontrolle labiler Biarylachsen eine viel versprechende Variante des Chiralitätstransfers für das Konzept der funktionalisierten helikal chiralen Polyisocyanate als Organokatalysatoren darzustellen. Dies ist in Abbildung 2.11 zusammengefasst.

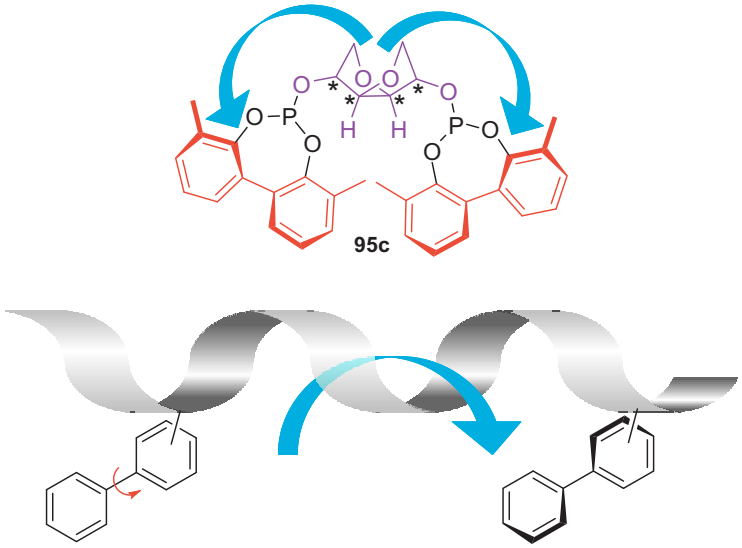


Abbildung 2.11: Kontrolle von *tropos*-Biarylachsen durch verschiedene Chiralitätselemente.

2.7 Phosphanhaltige Katalysatoren

Phosphorverbindungen spielen eine außergewöhnliche Rolle als Liganden in der asymmetrischen Metallkatalyse und finden außerdem Anwendung als effektive Organokatalysatoren.[151]

Die Bedeutung dieser Substanzklasse für die Metallkatalyse rührt daher, dass dreibindige Phosphorverbindungen stabile Komplexe mit katalytisch relevanten Metallen bilden. Insbesondere weiche Phosphoratome koordinieren mit weichen Metallen wie Rhodium, Ruthenium, Iridium und Palladium unter Bildung stabiler Komplexe, welche in wichtigen organischen Transformationen als Katalysatoren eingesetzt werden. Zudem können die sterischen und elektronischen Eigenschaften

von Phosphorverbindungen, verglichen mit anderen wichtigen Liganden wie Aminen, Alkoholen oder Carbonsäuren, leicht modifiziert und an die jeweiligen Bedürfnisse angepasst werden.[151, 152]

Durch die Substituenten am Phosphoratom können die σ-Donor- und π-Akzeptor-eigenschaften der Verbindung eingestellt werden. Aufgrund des freien Elektronen-paars am Phosphoratom agieren dreibindige Phosphorverbindungen als Lewis-Basen und können als solche Metallatome komplexieren. Je nach den Substituenten am Phosphor werden Alkyl- und Arylphosphane **98**, Phosphinite **99**, Phosphonite **100** und Phosphite **101** sowie ihre P-N-Analoga oder gemischte Verbindungen mit P-C-, P-O- und P-N-Bindungen unterschieden (Abbildung 2.12). Damit ergibt sich eine große Vielfalt möglicher Verbindungen – seit 1968 wurden zehntausende Phosphorliganden synthetisiert und in enantioselektiven Reaktionen getestet.[151]

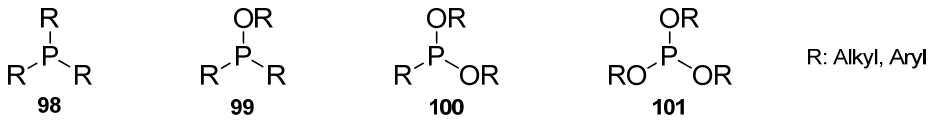


Abbildung 2.12: Variationsmöglichkeiten bei Phosphorverbindungen durch unterschiedliche Substitution.

Darüber hinaus ergeben sich weitere Varianten durch die Unterscheidung mono-, bi- oder polydentater Phosphorverbindungen und/oder Kombinationen mit anderen koordinierenden funktionellen Gruppen (Abbildung 2.13).[151]

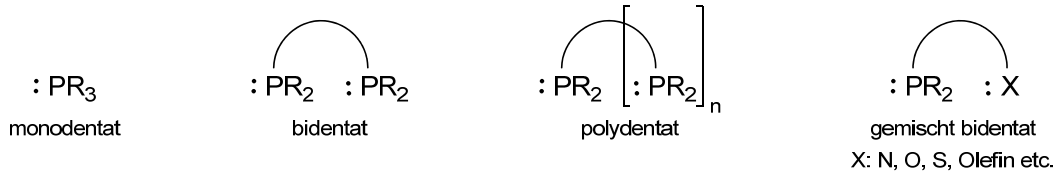
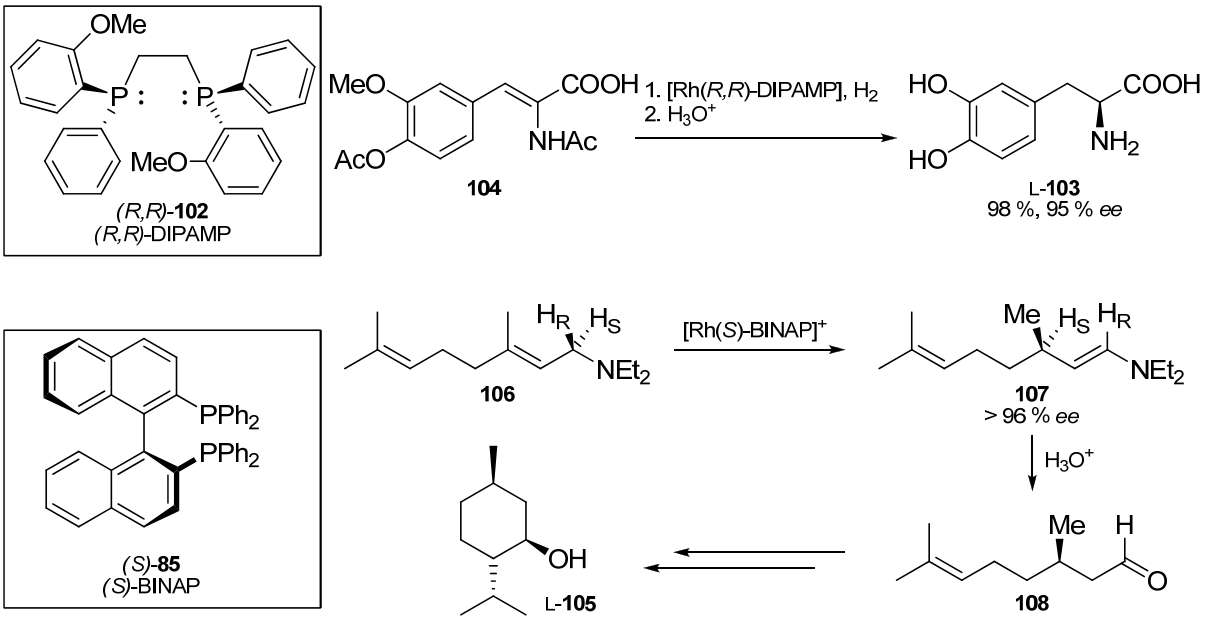


Abbildung 2.13: Mono-, bi- und polydentate Phosphorverbindungen sowie Kombination von phosphorhaltigen Gruppen mit anderen koordinierenden funktionellen Gruppen im gleichen Molekül.

Mit dem Wilkinson-Katalysator $Rh(PPh_3)_3Cl$ wurde in den 1960er Jahren der erste phosphanhaltige Katalysator entwickelt.[153] Er wurde in homogener Phase für die Hydrierung von Olefinen eingesetzt. Bereits zwei Jahre später wurde von W. S. Knowles[154] und L. Horner[155] unabhängig voneinander über Katalysatoren des Wilkinson-Typs mit chiral modifizierten Phosphanliganden berichtet. Dabei handelte

es sich um die ersten nicht-enzymatischen Katalysatoren, die in homogener Phase für asymmetrisch katalysierte Reaktionen verwendet wurden.[156]

Bereits kurz nach dieser Entdeckung wurden chirale Phosphanliganden erfolgreich in industriellen Prozessen eingesetzt. Zum Beispiel wird der von W. S. Knowles entwickelte Ligand DIPAMP **102** zur Synthese von L-DOPA L-**103**,[156-159] welches in der Alzheimer-Therapie eingesetzt wird, und das von R. Noyori entwickelte BINAP **85** zur Synthese von L-Menthol L-**105**[7, 160] großtechnisch verwendet (Schema 2.25). W. S. Knowles und R. Noyori wurden für diese Entdeckungen 2001 gemeinsam mit K. B. Sharpless mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.[7, 156, 161, 162]



Schema 2.25: Industrielle Prozesse unter Verwendung asymmetrischer phosphanhaltiger Katalysatoren.

In Abbildung 2.14 ist eine kleine Auswahl erfolgreich als Liganden eingesetzter Phosphorverbindungen zusammengestellt. Bei dem Phosphan **109**[163] handelt es sich um einen monodentaten Liganden mit *atropos*-Biarylachse. Besonders bidentate Liganden haben sich allerdings in der asymmetrischen Katalyse als effektiv erwiesen. Als Beispiele für diese Art von Liganden sind neben DIPAMP **102**,[159] bei dem der Phosphor selbst das stereogene Zentrum bildet und dem biarylischen Liganden BINAP **85**[160] die Liganden DIOP **110**[164] und CHIRAPHOS **111**[165] dargestellt. Alle Liganden wurden in der asymmetrischen Metallkatalyse verwendet und sorgten für sehr gute Enantiomerenüberschüsse in den Produkten zwischen 80 und > 99 %.

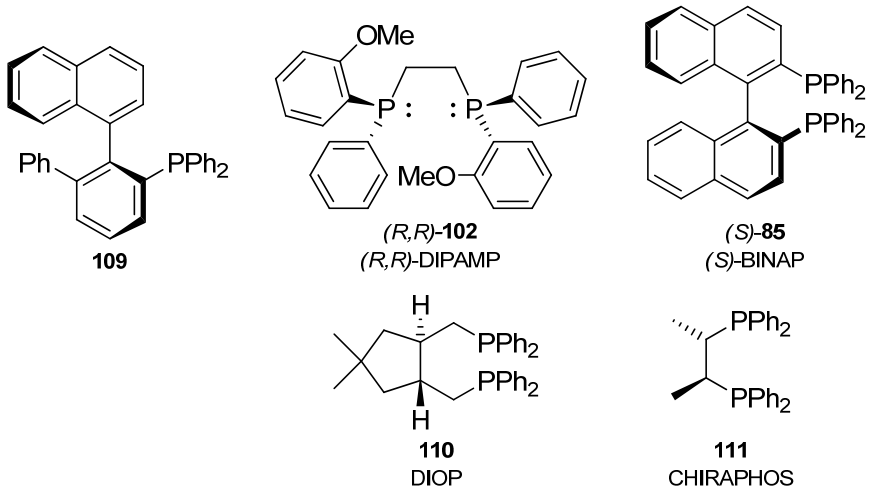
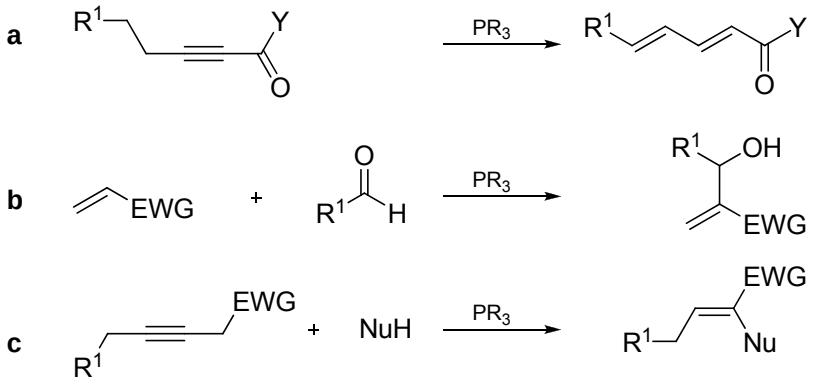


Abbildung 2.14: Beispiele erfolgreich als Liganden in der asymmetrischen Metallkatalyse eingesetzter Phosphorverbindungen.

Die Verwendung von Phosphorverbindungen als Organokatalysatoren ergänzt deren Einsatz als Liganden in der Übergangsmetallkatalyse.[151, 166] Auch hierbei beruht die Reaktivität der Phosphane auf dem Lewis-basischen freien Elektronenpaar des Phosphoratoms (siehe auch Kapitel 1, Seite 5), welches neue Bindungen mit elektrophilen Spezies wie Alkinen, durch elektronenziehende Gruppen aktivierten Olefinen oder Acyl- und Alkylelektrophilen bilden kann. Dabei handelt es sich um den Auftaktschritt des katalytischen Kreislaufs, der mit der Freisetzung der ursprünglichen Phosphorverbindung endet. In Schema 2.26 sind Beispiele für derartige Reaktionen angegeben: **a** die Isomerisierung von Alkinen zu Dienen, **b** Morita–Baylis–Hillman-artige Reaktionen und **c** nukleophile Additionen.[166]



Schema 2.26: Beispiele für durch Phosphorverbindungen katalysierte organokatalytische Umsetzungen.

Phosphororganokatalysatoren sind dabei nicht als Redundanzen zu anderen Organokatalysatoren zu sehen, wie beispielsweise zu den Aminokatalysatoren, die

momentan dieses Feld der Lewis-Basen-Katalyse dominieren. Sie weisen divergierende Reaktivitäten auf und können so eine Ergänzung zu den sonstigen Katalysatorklassen bilden.[167-169]

Die Anforderungen an einen phosphanbasierten Organokatalysator müssen nicht generell mit den Anforderungen an einen guten Liganden für die Übergangsmetallkatalyse einhergehen. So können beispielsweise bidentate Phosphorverbindungen ihre diskriminierenden Eigenschaften verlieren, wenn kein chelatisiertes Metallatom vorliegt. Viele in der Übergangsmetallkatalyse erfolgreiche Liganden wie BINAP **85**,[170] DIPAMP **102** und DIOP **110** wurden deshalb mit nur moderatem Erfolg als Organokatalysatoren getestet.[171-173] Eine Ausnahme bilden hierbei cyclische Systeme wie Et-BPE **112**,[174] BINAPHANE **113**[175] und Et-DuPHOS **114**[176] (Abbildung 2.15), die eine starrere Struktur besitzen und somit erfolgreich als Organokatalysatoren eingesetzt werden konnten.

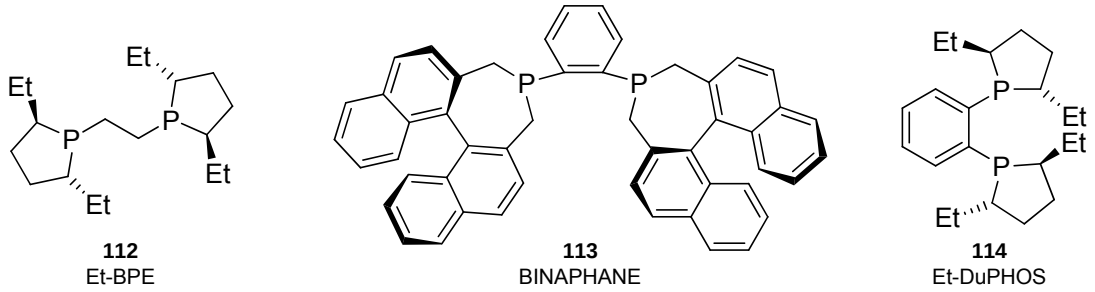
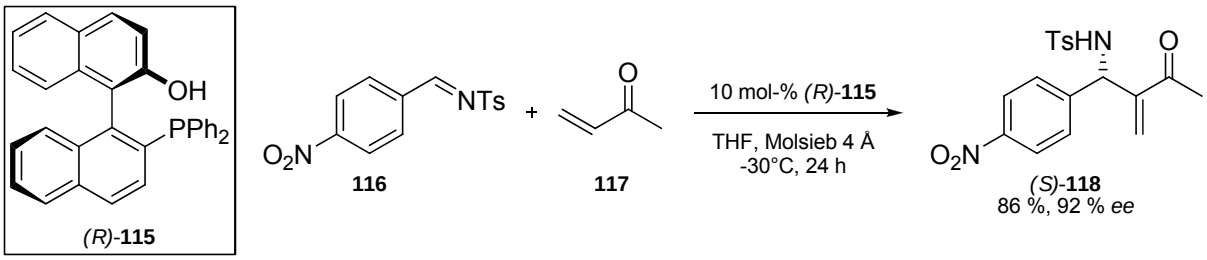


Abbildung 2.15: Sowohl in der Metall- als auch in der Organokatalyse erfolgreiche Phosphorverbindungen.

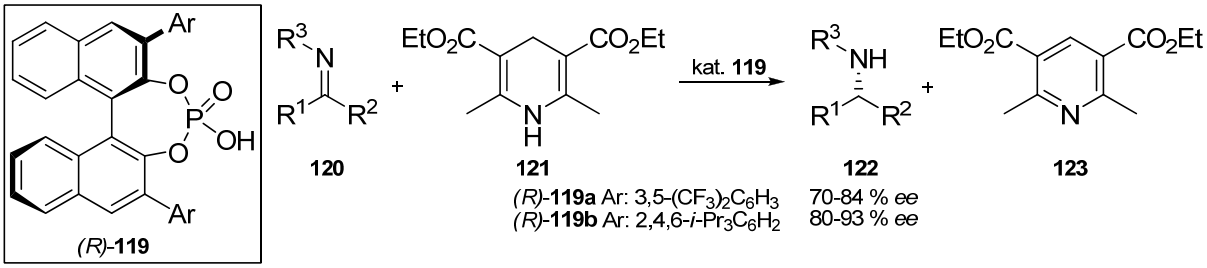
Die momentan erfolgreichsten phosphorbasierten Organokatalysatoren lassen sich in zwei Klassen einteilen:[166] (1) cyclische Phosphane, deren chirale Induktion aus sterischen Faktoren resultiert; (2) acyclische Phosphane, die funktionelle Gruppen enthalten, welche stereochemische Kontrolle durch sekundäre Wechselwirkungen erlauben.

Zur letztgenannten Klasse zählt die bifunktionelle *atropos*-Biarylverbindung **115**, welche sehr erfolgreich in der asymmetrischen organokatalytischen Aza-Morita-Baylis-Hillman-Reaktion eingesetzt wurde (Schema 2.27).[177] Dabei wurde das tosylierte Imin **116** in der Anwesenheit von Molsieb 4 Å mit Methylvinylketon **117** umgesetzt und das α,β-ungesättigte Keton *(S)*-**118** in guter Ausbeute mit einem Enantiomerenüberschuss von 92 % erhalten. Über zu diesem Katalysator ähnliche Systeme wurde berichtet.[178]



Schema 2.27: Aza-Morita-Baylis-Hillman-Reaktion katalysiert durch das bifunktionelle Biaryl **115**.

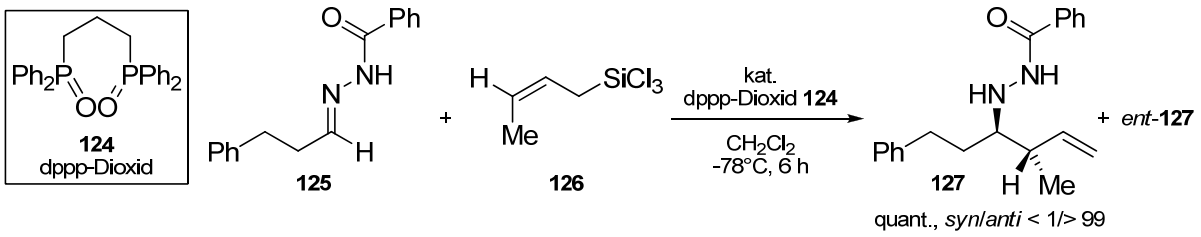
Neben der Organokatalyse mit Phosphanen sind in den letzten Jahren vermehrt chirale, auf BINOL **94** basierende Phosphorsäuren des Typs **119** als Brønsted-saure Organokatalysatoren (siehe Kapitel 1, Seite 5) entwickelt worden.[179-182] Ihr bemerkenswertestes Einsatzgebiet ist die Transferhydrierung von Iminen (Schema 2.28). M. Rueping stellte die Phosphorsäure **119a** für die Reduktion von Iminen **120** mit Hilfe des Hantzsch-Esters **121** als Wasserstoffquelle vor.[183] Die Produkte **122** konnten dabei in Enantiomerenüberschüssen bis zu 84 % erhalten werden. Noch bessere Selektivitäten erzielte B. List mit einem Derivat des Katalysators, dem sogenannten *(R)*-TRIP **119b** mit Enantiomerenüberschüssen bis zu 93 %.[182, 184] Die Substitution des Biarylsystems in 3,3'-Position ist für die asymmetrische Induktion derartiger Katalysatoren essentiell.



Schema 2.28: Einsatz auf BINOL basierender chiraler Phosphorsäuren in der Transfer-Hydrierung von Iminen.

Neben dreiwertigen Phosphorverbindungen konnten auch Phosphor(V)verbindungen erfolgreich als Organokatalysatoren eingesetzt werden.[185-187] So berichtete S. Kobayashi 2004 beispielsweise erstmals von der diastereoselektiven Allylierung von *N*-Acylhydrazonen mit achiralem 1,3-*Bis*(diphenylphosphoryl)propan dppp-Dioxid **124** (Schema 2.29).[185] Nach dieser Methode konnte in Anwesenheit des dppp-Dioxids **124** bei der Allylierung des Hydrazons **125** mit dem *(Z)*-2-Butenyltrichlorsilan **126** fast ausschließlich das *anti*-Produkt **127** in quantitativer Ausbeute erhalten

werden. Enantioselektive Varianten dieser Reaktion wurden unter Verwendung von oxidiertem BINAP **85** bereits publiziert.[186, 187]



Schema 2.29: Diastereoselektive Allylierung mit einem Phosphanoxid als Organokatalysator.

Wie beschrieben besitzen Phosphorverbindungen großes Potential bei der Verwendung als Organokatalysatoren. Insofern scheint es interessant, mit der Synthese phosphorsubstituierter helikal chiraler Polyisocyanate einen neuen Katalysatortyp bereitzustellen, der Funktion (asymmetrische Induktion, Lewis-Basizität) und Prozessvorteile (Wiedergewinnung) in sich vereint.

3 Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit steht im Kontext des in der Arbeitsgruppe Reggelin entwickelten neuartigen Ansatzes, polymere Liganden bzw. Organokatalysatoren, deren hauptsächliches Chiralitätselement ihr helikal chirales Rückgrat darstellt, in asymmetrischen Katalysen einzusetzen.[43, 44]

Polyisocyanate konnten bereits durch phenolische Einheiten sowie Phosphangruppen funktionalisiert und als aktive *multiple-site*-Katalysatoren in asymmetrischen Katalysen eingesetzt werden. Allerdings war bisher die asymmetrische Induktion ungenügend, was auf einen nicht hinreichenden Chiralitätstransfer von dem helikalen Rückgrat auf die katalytisch aktiven Zentren in den Seitengruppen zurückgeführt wurde (vergleiche Kapitel 2.5, Seite 28ff).[43, 44, 64, 134]

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollten in der vorliegenden Arbeit zwei neue Konzepte des Chiralitätstransfers verfolgt werden (Abbildung 3.1): Zum einen sollte der geminale Diaryleffekt in alkylischen Polymeren des Typs poly-*(R)*-**20**-*co*-**128** ausgenutzt werden (vergleiche Kapitel 2.6.1, Seite 36ff). Zum anderen sollten *tropos*-Biarylachsen in bifunktionellen biarylischen Polymeren des Typs poly-*(R)*-**63**-*co*-**129** kontrolliert werden (vergleiche Kapitel 2.6.2, Seite 39ff).

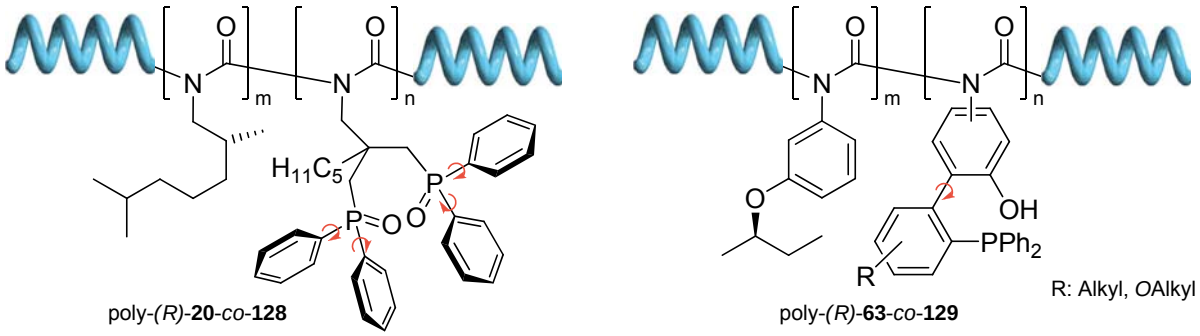
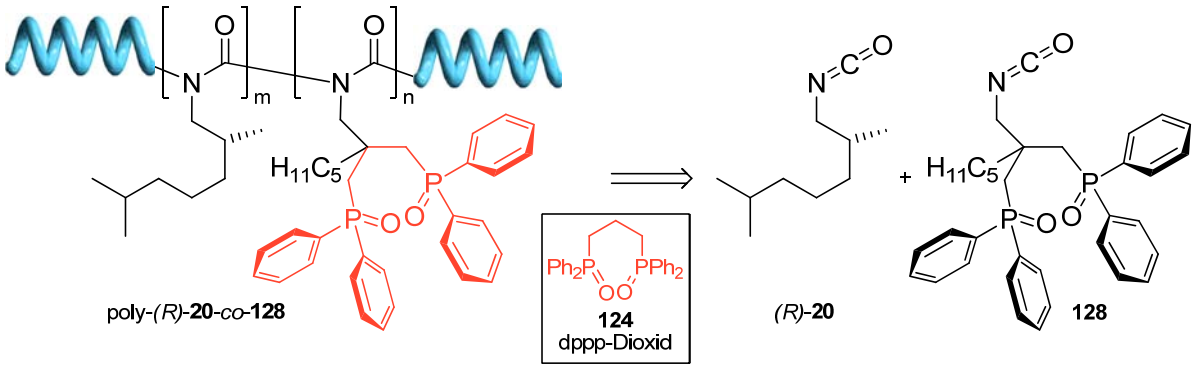


Abbildung 3.1: Geplante Zielpolymere mit verschiedenen Methoden des Chiralitätstransfers.

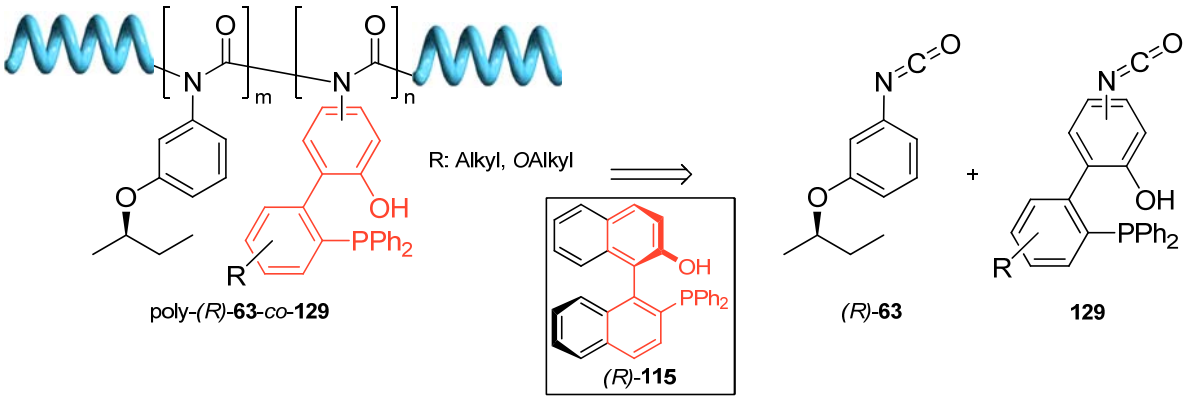
Zeitgleich wurden von A. K. Möller biphenolisch substituierte Polyarylisocyanate und polymere Phosphorsäuren auf ihre Eignung als Organokatalysatoren untersucht.[128]
Beide in dieser Arbeit geplanten Polymertypen enthalten Phosphor als Donoratom, welches wie ausgeführt bereits vielfach in erfolgreichen Katalysatorsystemen eingesetzt wurde (siehe Kapitel 2.7, Seite 42ff). Des Weiteren bieten phosphorhaltige Verbindungen den Vorteil, dass mit ^{31}P-NMR-Spektroskopie eine zusätzliche Charakterisierungsmethode zur Verfügung steht.
Das *sergeant and soldier*-Copolymer poly-*(R)*-**20**-*co*-**128** aus dem bekannten *sergeant (R)*-DMHIC *(R)*-**20** und dem alkylischen phosphanoxidfunktionalisierten achiralen *soldier* **128** (Schema 3.1) ist an den von S. Kobayashi verwendeten Organokatalysator dppp-Dioxid **124** angelehnt und könnte daher in vergleichbaren Katalysen als Organokatalysator eingesetzt werden (vergleiche Schema 2.29, Seite 48).[185] Die *n*-Pentylkette dient der Solubilisierung des Polymers in organischen Lösungsmitteln, welche bei den bereits bekannten Katalysatorsystemen ein Problem darstellte (siehe Kapitel 2.5.1, Seite 29 und 32f). Schließlich ähnelt durch die *n*-Pentylkette die Struktur des *soldiers* stärker der des *sergeants*, was zu einer besseren Verteilung der Monomereinheiten in einem statistischen Copolymer und damit zu verbesserter Kooperativität führen sollte.



Schema 3.1: Retrosynthetische Zerlegung des Zielpolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**128** in seine Monomere und strukturelle Verwandtschaft mit dppp-Dioxid **124**.

Die arylsubstituierten *sergeant and soldier*-Copolymere poly-*(R)*-**63**-*co*-**129** aus dem ebenfalls bekannten *sergeant (R)*-**63** und dem *soldier* **129** (Schema 3.2) sind an den bifunktionellen Organokatalysator **115** angelehnt und könnten daher in ähnlichen Katalysen eingesetzt werden (siehe Schema 2.27, Seite 47).[177] Der eventuell

einzuführende Alkylrest R soll wie auch in dem alkylischen Zielpolymer der besseren Solubilisierung der Polymere in organischen Lösungsmitteln dienen.



Schema 3.2: Retrosynthetische Zerlegung des Zielpolymers poly-*(R)*-**63**-*co*-**129** in seine Monomere und Vergleich mit dem Organokatalysator **115**.

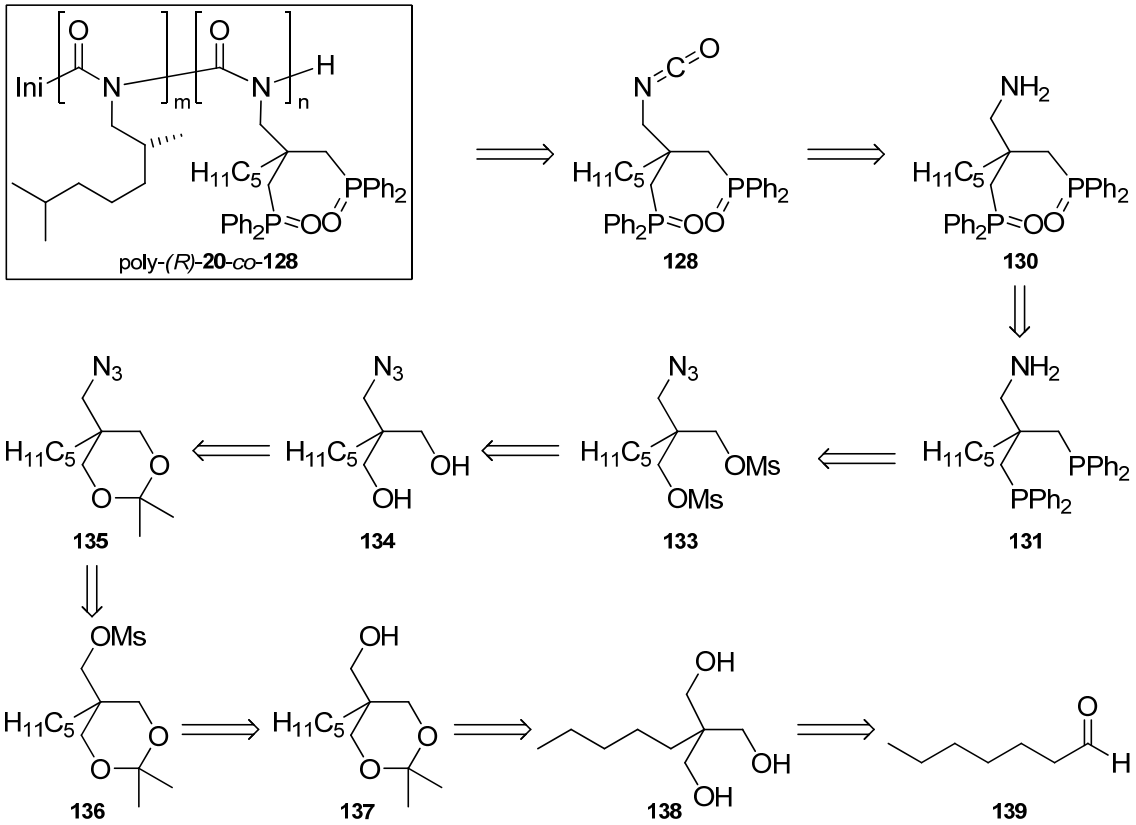
Die Synthese der bis dato literaturunbekannten Isocyanat-Monomere **128** und **129** sollte zunächst den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bilden. Im Falle deren erfolgreicher Synthese sollte überprüft werden, ob derartig hochfunktionalisierte und sterisch anspruchsvolle Monomere homopolymerisiert werden können, bzw. mit den bekannten *sergeants (R)*-DMHIC *(R)*-**20** und *(R)*-**63** Copolymere bilden können. Nach erfolgter Polymerisation sollten die erhaltenen Polymere in geeigneten Katalysen als Organokatalysatoren getestet werden.

4 Ergebnisse

4.1 Alkylsubstituierte Isocyanate

4.1.1 Retrosynthetische Analyse

Zunächst sollte das für die Synthese des Zielpolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**128** benötigte Monomer **128** hergestellt werden. In Schema 4.1 ist eine mögliche Retrosynthese dieses Polyisocyanats dargestellt.



Schema 4.1: Retrosynthese des Zielpolymers poly-*(R)*-**20**-*co*-**128**.

Wie in Kapitel 2.1.1 erläutert, können Isocyanate leicht direkt vor der Polymerisation aus den entsprechenden Aminen hergestellt werden. Der erste Retrosyntheseschritt führt daher das Isocyanat **128** auf das Aminobisphosphanoxid **130** zurück.

Anschließend wird durch formale Reduktion der Phosphanoxidgruppen das Aminobisphosphan **131** erhalten. Die in der Literatur beschriebene Synthese des dazu analogen Amins **132**[188] (Abbildung 4.1) diente als Anregung für die weitere Retrosynthese des literaturunbekannten Aminobisphosphanoxids **130**.

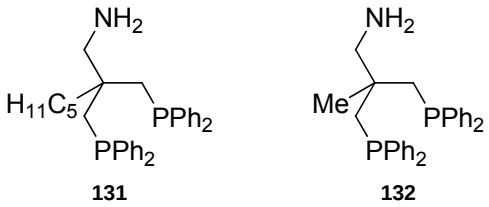
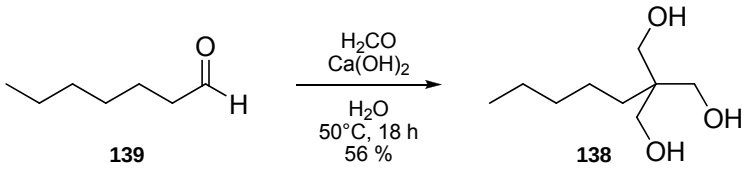


Abbildung 4.1: Zu synthetisierendes Aminobisphosphan **131** und dazu analoges Amin **132**.

Amine sind beispielsweise durch die Staudingerreaktion[189] aus Aziden zugänglich, Diphenylphosphangruppen können durch nukleophile Substitution einer Abgangsgruppe eingeführt werden. Somit bietet sich das Dimesylazid **133** als Vorläufer an, welches durch Mesylierung des Diolazids **134** herstellbar sein sollte. Durch Einführung einer Acetalschutzgruppe in **135** wird es möglich, über eine Mesylatgruppe in **136** die Azidogruppe schließlich retrosynthetisch in eine Hydroxygruppe in **137** zu überführen. Das Acetonid **137** sollte durch Acetalisierung aus dem Triol **138** hergestellt werden können, welches schließlich aus Heptanal **139**, einem kommerziell erhältlichen und kostengünstigen Edukt, zugänglich ist.

4.1.2 Synthese des Dimesylazids 133

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[190] wurde das Triol **138** durch zweifache Aldolreaktion und anschließende gekreuzte Cannizzaro-Reaktion in wässriger Lösung mit Calciumhydroxid als Base aus Heptanal **139** und Formaldehyd in 56 % Ausbeute (Lit.[190] 60 %) synthetisiert (Schema 4.2).

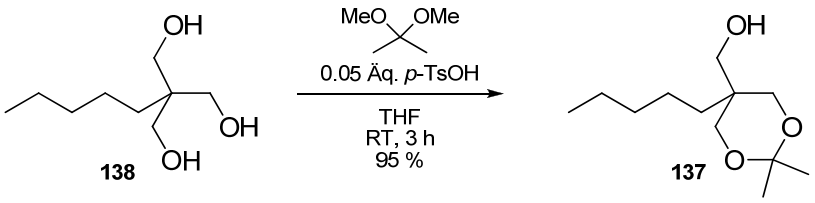


Schema 4.2: Synthese des Triols **138** aus Heptanal **139**.

Da der Versuch einer in der Vorschrift vorgesehenen destillativen Reinigung fehlschlug, wurde die Aufarbeitung gegenüber der Literatur variiert. Zunächst wurde die Reaktionsmischung mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert, wobei sich ein

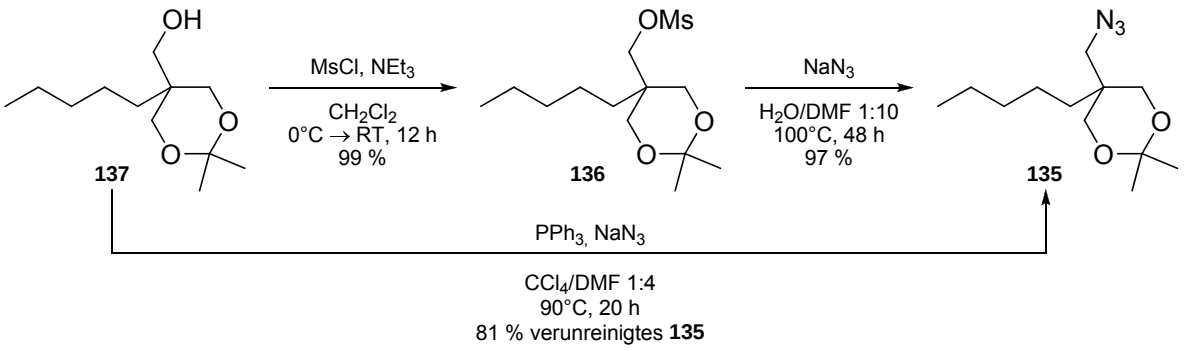
braunes Harz absetzte. Von diesem wurde abdekantiert und mit Petrolether extrahiert, wodurch nicht umgesetztes Edukt entfernt werden konnte. Nach Extraktion mit Essigester und anschließender Flashchromatographie bzw. nach Umkristallisieren aus MTBE und nachfolgendem Ausfällen mit Heptan wurde schließlich das saubere Produkt **138** gewonnen.

Um die drei Hydroxygruppen in **138** zu differenzieren, musste im nächsten Schritt eine Schutzgruppe eingeführt werden. Hierfür bot sich ein cyclisches Acetal an, wodurch lediglich eine Hydroxygruppe für weitere Manipulationen frei blieb. Die Acetalisierung des Triols **138** gelang in Anlehnung an die Literatur[191] bei Raumtemperatur mit Dimethoxypropan in THF (Schema 4.3). Nach destillativer oder flashchromatographischer Aufreinigung wurde das Acetonid **137** mit einer Ausbeute von 95 % erhalten.



Schema 4.3: Synthese des Acetonids **137** aus dem Triol **138**.

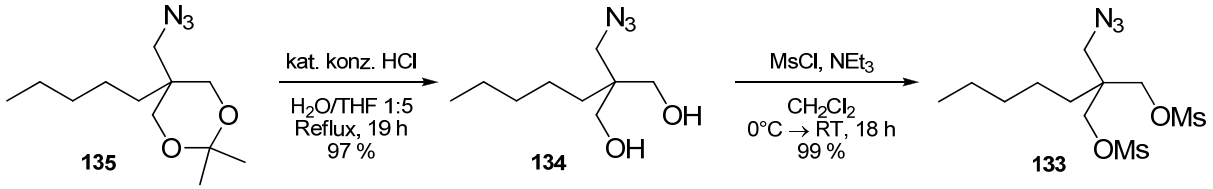
Anschließend wurde in Anlehnung an die Literatur[188] in einer zweistufigen Synthese die Hydroxygruppe im Acetonid **137** durch eine Azidogruppe ersetzt (Schema 4.4). Zunächst wurde bei Raumtemperatur mit Mesylchlorid und Triethylamin in Dichlormethan umgesetzt, wodurch nach Waschen mit 2%-iger Natriumhydroxid-lösung, gesättigter Ammoniumchloridlösung und gesättigter Natriumhydrogen-carbonatlösung das Acetonidmesylat **136** ohne weitere Aufreinigung in 99%-iger Ausbeute erhalten wurde. Dessen Umsetzung mit Natriumazid in einem Wasser-DMF-Gemisch bei 100°C lieferte nach einfacher extraktiver Aufarbeitung mit Petrolether das Acetonidazid **135** mit einer Ausbeute von 97 %.



Schema 4.4: Synthese des Acetonidazids **135** über eine zweistufige Reaktionssequenz bzw. weniger erfolgreiche direkte Synthese aus dem Acetonid **137**.

Die in Anlehnung an die Literatur[192] direkte Umsetzung des Acetonids **137** in einer Appel-artigen Reaktion mit Triphenylphosphan und Natriumazid in einem Tetrachlormethan-DMF-Gemisch bei 90°C lieferte auch nach flashchromatographischer Aufreinigung lediglich 81 % des verunreinigten Acetonidazids **135** (Schema 4.4). Dies ist verglichen mit der 96%-igen Ausbeute der zweistufigen Reaktionssequenz mangelhaft, zumal mit dieser die Verwendung des krebserregenden Tetrachlormethans umgangen werden konnte.

Im Folgenden wurde die Acetalschutzgruppe in Anlehnung an die Literatur[188] durch Reaktion mit konzentrierter Salzsäure in einem refluxierenden THF-Wasser-Gemisch entfernt (Schema 4.5). Durch flashchromatographische Aufreinigung des Rohproduktes konnte das Diolazid **134** mit einer Ausbeute von 97 % erhalten werden.

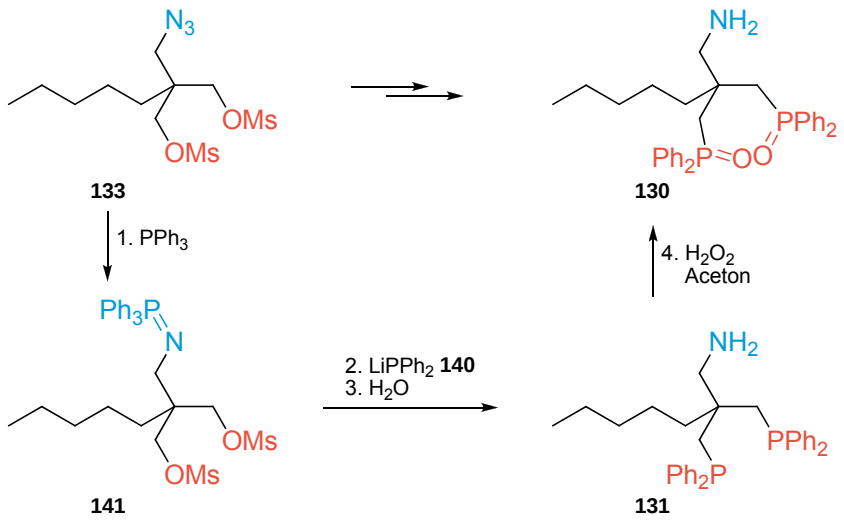


Schema 4.5: Entfernung der Acetalschutzgruppe und anschließende Umsetzung des Diolazids **134** zu Dimesylazid **133**.

Die freien Hydroxygruppen wurden anschließend wiederum in gute Fluchtgruppen überführt, indem das Diolazid **134** in Anlehnung an die Literatur[188] mit Mesylchlorid und Triethylamin in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt wurde. Das Dimesylazid **133** konnte so nach einfacher wässriger Aufarbeitung in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die Gesamtausbeute ausgehend von Triol **138** betrug über fünf Stufen bis zum Schlüsselintermediat **133** sehr gute 88 %.

4.1.3 Synthese des Bisphosphanoxidamins 130 in einer Eintopfsequenz

Um die Synthese des Aminvorläufers **130** des alkylischen Isocyanats **128** zu komplettieren, sollten im Folgenden die Mesylatgruppen in **133** gegen Diphenylphosphanoxidgruppen substituiert und die Azidogruppe zur Aminogruppe reduziert werden (Schema 4.6).

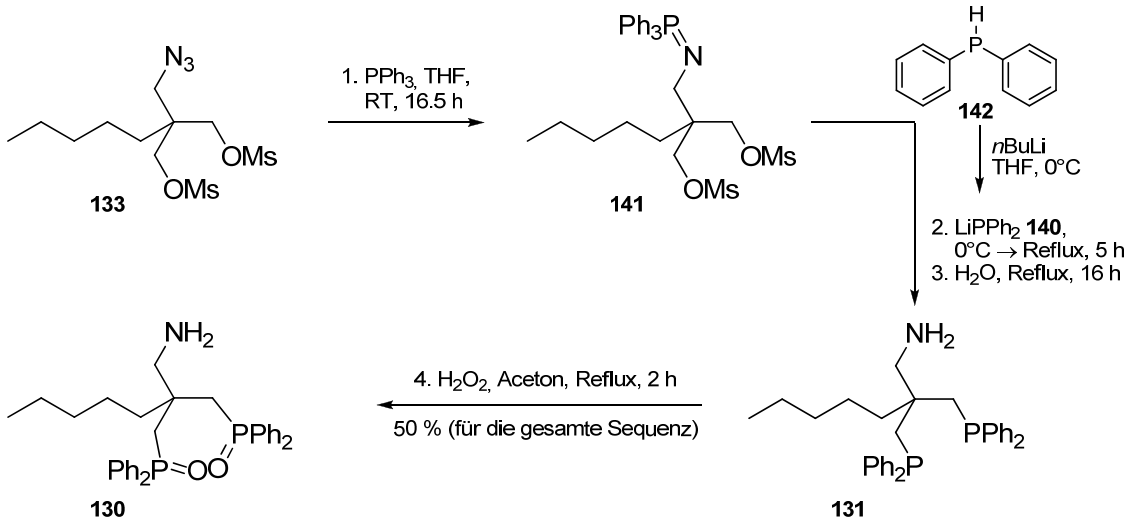


Schema 4.6: Geplante weitere Umsetzung des Dimesylazids **133** zu dem Bisphosphanoxidamin **130**.

Durch nukleophile Substitution von Mesylatgruppen mit $LiPPh_2$ **140** können Diphenylphosphangruppen in das Molekül eingeführt werden,[188] die dann zum Diphenylphosphanoxid oxidiert werden können. Allerdings hätte bei direkter Umsetzung des Dimesylazids **133** mit $LiPPh_2$ **140** die Gefahr einer Reaktion mit der Azidogruppe bestanden, weshalb diese auf geeignete Weise geschützt werden musste. Für diesen Zweck bot es sich an, das Dimesylazid **133** durch Reaktion mit Triphenylphosphan zunächst in das korrespondierende Iminophosphoran **141** zu überführen (Schema 4.6). Diese Funktionalität ist laut Literatur kompatibel mit den Bedingungen der nukleophilen Substitution durch $LiPPh_2$ **140** und sollte anschließend durch Hydrolyse direkt in die Aminogruppe in Aminobisphosphan **131** überführt werden können.[188] Durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid in Aceton sollte das Bisphosphanoxidamin **130** erhalten werden.[193]

Dieser Weg bietet den Vorteil, dass das Schützen der *N*-Funktionalität, die anschließende Substitution der Mesylatgruppen sowie das Entschützen und damit Freisetzen der Aminogruppe in dem Aminobisphosphan **131** in einer Eintopfsequenz durchgeführt werden konnte (Schema 4.7). In Anlehnung an die Literatur[188] wurde

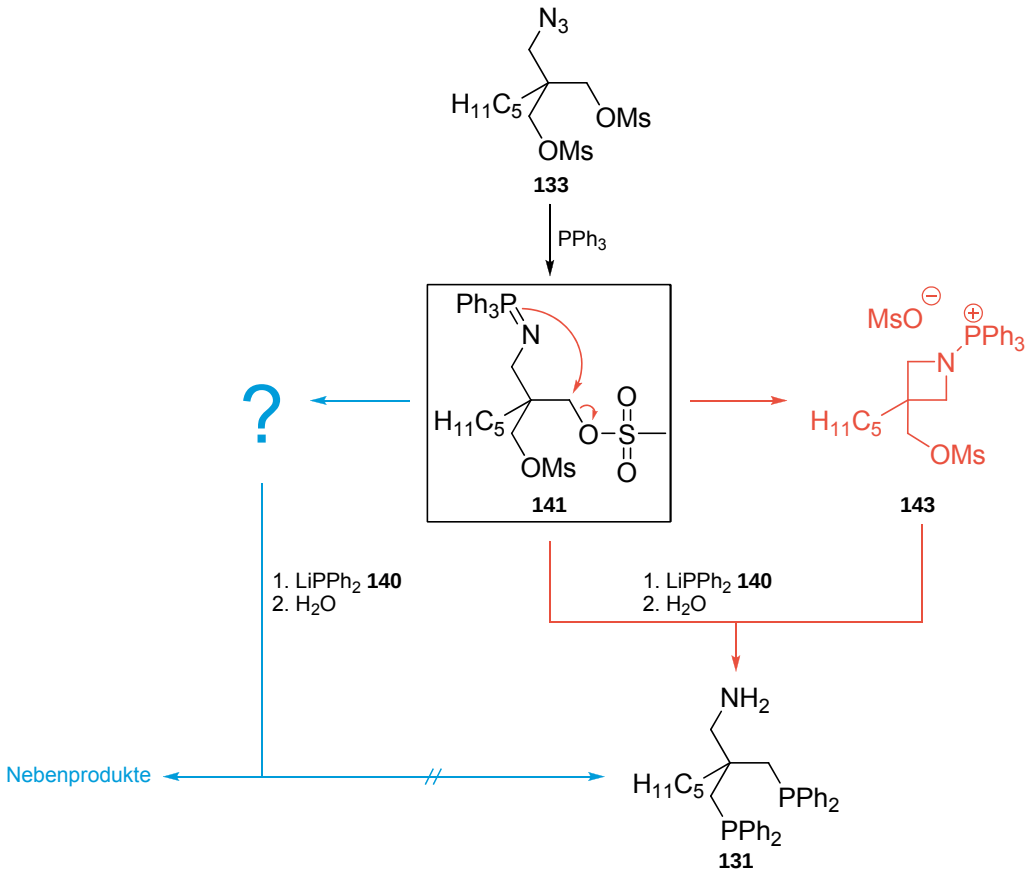
das Dimesylazid **133** zunächst 16.5 h bei Raumtemperatur mit Triphenylphosphan in THF gerührt, wobei eine Gasentwicklung (Stickstoff) zu beobachten war. Der Literatur[188] folgend wurde durch Umsetzung von Diphenylphosphan **142** mit *n*BuLi eine Lösung von $LiPPh_2$ **140** in THF hergestellt, welche anschließend unter Eiskühlung zu der Iminophosphoranlösung gegeben wurde. Nachdem fünf Stunden zum Rückfluss erhitzt worden war, wurde zur Hydrolyse der Iminophosphorangruppe entgastes Wasser zugesetzt und weitere 16 h zum Rückfluss erhitzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels aus dem Reaktionsgemisch sollte die Oxidation zum Phosphanoxid **130** noch vor der Aufreinigung des Aminobisphosphans **131** durchgeführt werden, da Phosphor(III)spezies sehr oxidationsempfindlich sind und sonst die Gefahr der unkontrollierten Oxidation bereits auf der Flashchromatographiesäule bestanden hätte. So wurde der Rückstand mit Aceton und 35%-iger Wasserstoffperoxidlösung versetzt und zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das nach wässriger Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde flashchromatographisch aufgereinigt, wodurch das Produkt **130** in 50 % Ausbeute als gelber Schaum isoliert werden konnte.



Schema 4.7: Synthese des Bisphosphanoxidamins **130** in einer vierschrittigen Eintopfsequenz aus Dimesylazid **133**.

Für eine vierschrittige Eintopfreaktion handelt es sich dabei um eine relativ gute Ausbeute, pro Stufe wurden durchschnittlich 84 % erreicht. Die dennoch großen Verluste lassen sich dadurch erklären, dass bei der Generierung des Iminophosphorans **141** konkurrierende Reaktionspfade auftreten. Durch zeitaufgelöste NMR-Untersuchungen der Reaktion von Dimesylazid **133** mit Triphenylphosphan

konnte gezeigt werden, dass zwar zunächst das Iminophosphoran **141** entsteht, dieses allerdings anschließend weiterreagiert (Schema 4.8).[194]



Schema 4.8: Konkurrierende Reaktionspfade nach der Generierung des Iminophosphorans **141**.

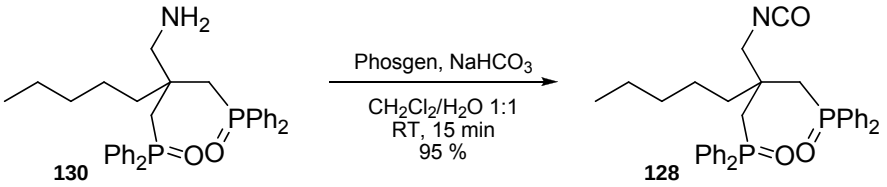
Zum einen entsteht in Übereinstimmung mit der Literatur[188] durch Substitution einer der beiden Mesylatgruppen das cyclische Azetidinylphosphoniumsalz **143** (roter Weg in Schema 4.8). Da dieses bei der Reaktion mit $LiPPh_2$ **140** und der anschließenden Hydrolyse zu dem gewünschten Aminobisphosphan **131** weiterreagieren kann, ist dieser Reaktionspfad trotzdem produktbildend. Zum anderen wird jedoch ein zweites, unbekanntes Folgeprodukt gebildet, welches letztendlich offensichtlich nicht zum Produkt **131** führt (blauer Weg in Schema 4.8). Das Phosphoniumsalz **143** und das unbekannte Folgeprodukt konnten flashchromatographisch nicht getrennt werden. In einem ESI-Massenspektrum wurde im Wesentlichen das Signal des Kations des Azetidinylphosphoniumsalzes **143** beobachtet.

Da alle Stufen bis zum Dimesylazid **133** mit sehr guten Ausbeuten verliefen und in der Zwischenzeit die Polymerisationsversuche mit dem Isocyanat **128** eingestellt worden waren (siehe Kapitel 4.1.5), wurde darauf verzichtet, die Syntheseroute

weiter zu optimieren oder das unbekannte Folgeprodukt der Iminophosphoranbildung zu charakterisieren. Die Ausbeuteverluste bei der Synthese des Bisphosphanoxidamins **130** aus Dimesylazid **133** wurden in Kauf genommen.

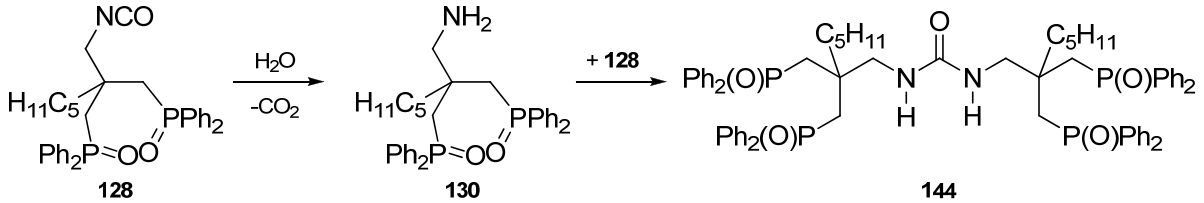
4.1.4 Fertigstellung der Synthese des alkylischen Monomers 128

Um zu dem gewünschten alkylischen Monomer **128** zu gelangen, musste schließlich das Bisphosphanoxidamin **130** noch in das entsprechende Isocyanat **128** überführt werden. Dessen Synthese gelang durch Umsetzung mit toluolischer Phosgenlösung unter Schotten-Baumann-Bedingungen[69] bei Raumtemperatur in einem Gemisch aus gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Dichlormethan (Schema 4.9). Das Monomer **128** besitzt ein für Isocyanate typisches IR-Signal von $\tilde{\nu}$ = 2265 cm^{-1} (N=C=O).



Schema 4.9: Synthese des Isocyanats **128** unter Schotten-Baumann-Bedingungen.

Nach Extraktion und Gefriertrocknung aus abs. Benzol konnte das Isocyanat **130** mit einer Ausbeute von 95 % erhalten werden. Das Isocyanat **128** muss schnell verarbeitet werden, da es im Falle längerer Lagerung bei Raumtemperatur mit Spuren von Wasser aus der Luft zum Harnstoff **144** abreagiert (Schema 4.10). Dieser weist ein für Harnstoffe typisches IR-Signal von $\tilde{\nu}$ = 3335 cm^{-1} (-CO-*NH*-) auf.

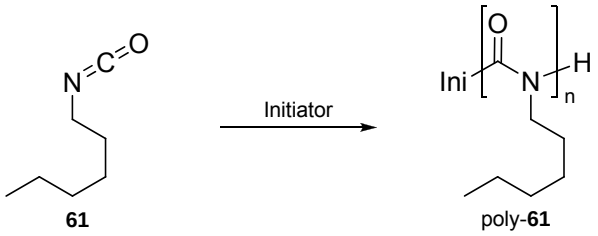


Schema 4.10: Abreaktion des Isocyanats **128** zum Harnstoff **144** mit Wasser aus der Luft.

Im folgenden Kapitel werden die mit dem alkylischen Bisphosphanoxidisocyanat **128** durchgeführten Polymerisationsversuche vorgestellt.

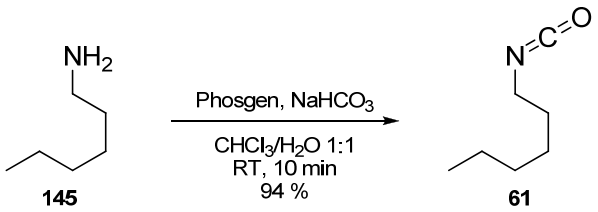
4.1.5 Polymerisationsversuche mit dem alkylsubstituierten Monomer 128

Da über das Polymerisationsverhalten des neuartigen, hochfunktionalisierten Monomers **128** zu Beginn dieser Arbeit nichts bekannt war, wurde parallel zu allen Polymerisationsversuchen *n*-Hexylisocyanat (HIC) **61** jeweils unter denselben Bedingungen polymerisiert, um etwaige Fehler durch schlecht getrocknete Lösungsmittel oder inaktive Initiatoren auszuschließen (Schema 4.11).



Schema 4.11: Polymerisation von HIC **61** als Kontrollexperiment parallel zu den Polymerisationsversuchen mit dem neuartigen Monomer **128**.

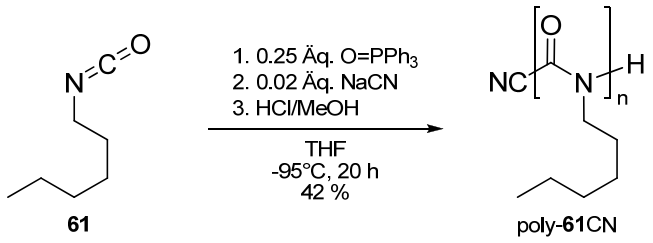
Poly-HIC poly-**61** gehört zu den bestuntersuchten Polyisocyanaten, weshalb die Wahl auf dieses Polymer als Kontrollsystem fiel. Zudem ist HIC **61** durch Reaktion von kommerziell erhältlichem *n*-Hexylamin **145** mit Phosgen unter Schotten-Baumann-Bedingungen[69] leicht in einer Stufe zugänglich (Schema 4.12) und lässt sich mit einer Vielzahl an Initiatoren erfolgreich polymerisieren.



Schema 4.12: Synthese von HIC **61** aus *n*-Hexylamin **145** unter Schotten-Baumann-Bedingungen.

In einem Vorversuch wurde untersucht, ob die in dem neuen Monomer **128** enthaltenen Phosphanoxidgruppen mit den Bedingungen einer anionischen Polymerisation von Isocyanaten kompatibel sind, indem HIC **61** in Anwesenheit von 0.25 Äquivalenten Triphenylphosphanoxid polymerisiert wurde (Schema 4.13). Dazu wurden das Monomer **61** und Triphenylphosphanoxid in abs. THF bei -95°C mit Natriumcyanid als Initiator umgesetzt. Nach 20 h Reaktionszeit wurde das Polymer poly-**61**CN[195] zwar in relativ geringer Ausbeute von 42 % isoliert. Da die Polymerisation von HIC **61** mit Natriumcyanid als Initiator in Abwesenheit von Triphenylphosphanoxid jedoch unter ansonsten identischen Bedingungen das Polymer

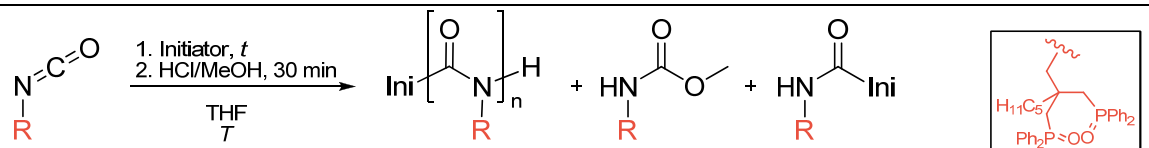
poly-**61**CN in fast gleicher Ausbeute von 45 % lieferte (Tabelle 4.1, # 1), sollte die Phosphanoxidgruppe keinen störenden Einfluss auf das Polymerisationsverhalten des neuartigen Monomers **128** haben.



Schema 4.13: Erfolgreiche Polymerisation von HIC **61** in Anwesenheit von Triphenylphosphanoxid.

Um im Anschluss daran die generelle Polymerisierbarkeit des alkylischen Monomers **128** zu testen, wurden zunächst Versuche zu dessen Homopolymerisation unternommen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Homopolymerisationsversuche mit dem alkylischen Monomer **128** und die jeweils parallel durchgeführten Kontrollpolymerisationen mit HIC **61**.



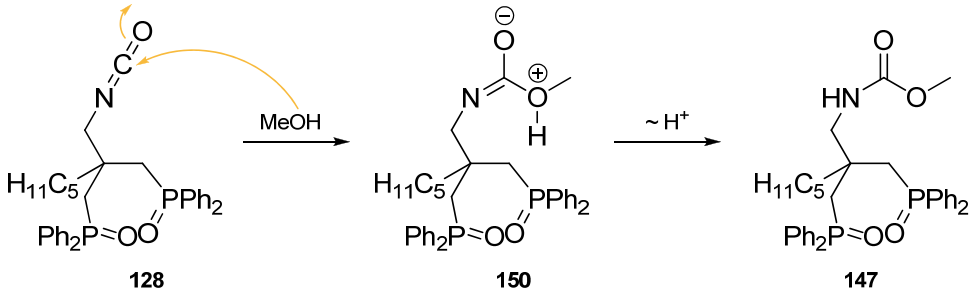
#	Monomer	Initiator	Initiator [Äq.]	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute poly-61Ini bzw. poly-128Ini [%]	Ausbeute Methylcarbamate 146 bzw. 147 [%]	Ausbeute Unimere 148 bzw. 149 [%]
1	**61**	NaCN[a]	0.02	-95	20	45	n. b.	n. b.
2	**128**	NaCN[a]	0.02	-95	20	0	39	0
3	**128**	NaCN[a]	0.03	-95	20	0	73	0
4	**61**	Na-DPM[b]	0.02	-95	0.1	71	n. b.	n. b.
5	**128**	Na-DPM[b]	0.02	-95	16	0	32[c]	2.9[d]
6	**128**	Na-DPM[b]	0.02	-95	1	0	20[e]	4[d]
7	**61**	$CpTiCl_2NMe_2$	0.01	RT	24	55	n. b.	n. b.
8	**128**	$CpTiCl_2NMe_2$	0.02	RT	24	0	94[f]	Spuren

[a]Als gesättigte Lösung in abs. DMF. [b]Als Lösung in THF. [c]Zusätzlich wurden 33 % des symmetrischen Harnstoffs **144** isoliert. [d]Ausbeute größer als durch eingesetzte Initiatormenge zu erwarten: Verunreinigung, Initiatormenge und Auswaage mit Wägefehlern behaftet. [e]Zusätzlich wurden 28 % des symmetrischen Harnstoffs **144** isoliert. [f]Mit Spuren von **149**.

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, verwendet eine Standardmethode zur Polymerisation von Alkylisocyanaten THF als Lösungsmittel bei Temperaturen nahe

-100°C, um unerwünschte Trimerenbildung zu unterdrücken. Als Initiator kommt standardmäßig eine gesättigte Lösung von Natriumcyanid in DMF zum Einsatz. Somit lag es nahe, erste Polymerisationsversuche des Isocyanats **128** nach dieser Methode zu testen (Tabelle 4.1, # 2, # 3). Dazu wurde das Monomer **128** in abs. THF gelöst und die Lösung mit Hilfe eines Kryostaten in einem Ethanolbad auf -95°C abgekühlt. Anschließend wurde eine entsprechende Menge der Natriumcyanidlösung zugetropft und die Reaktionsmischung für 20 h bei -95°C gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde methanolische Salzsäure zugegeben, weitere 30 min bei -95°C gerührt und die Reaktionslösung auf Methanol gegeben, um entstandenes Polymer auszufällen.

Leider konnte jedoch in keinem Fall ein Niederschlag beobachtet werden, womit nicht auf die Entstehung von Polymer geschlossen werden konnte. Da spekuliert wurde, dass sich das gewünschte Polymer poly-**128**CN möglicherweise in Methanol lösen könnte, wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand nochmals in wenig THF gelöst und aus Petrolether umgefällt. Dabei konnte ein Niederschlag erhalten werden, der abzentrifugiert und aus Benzol gefriergetrocknet wurde. Jedoch erwiesen sich sowohl der Rückstand des Zentrifugats als auch der durch Zentrifugation gewonnene Feststoff als das Methylcarbamat **147**, welches entsteht, wenn beim Abbruch der Reaktion mit methanolischer Salzsäure das Isocyanat **128** unverändert vorliegt (Schema 4.14).

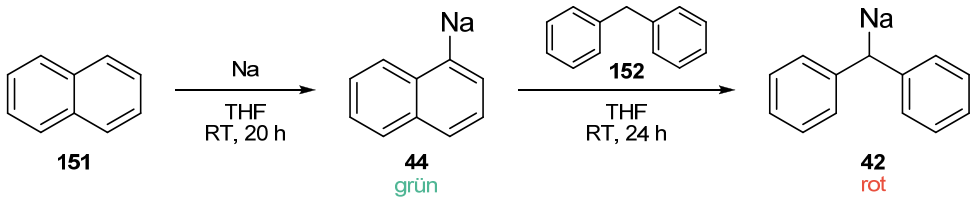


Schema 4.14: Entstehung des Methylcarbamats **147** beim Abbruch der Polymerisation mit methanolischer Salzsäure.

Die parallel unter gleichen Bedingungen durchgeführte Kontrollpolymerisation von HIC **61** lieferte wie erwartet Poly-HIC poly-**61**CN mit einer Ausbeute von 45 % (Tabelle 4.1, # 1). Für die nicht erfolgreiche Polymerisation von **128** konnte somit die Qualität des Lösungsmittels oder der Initiatorlösung ausgeschlossen werden.

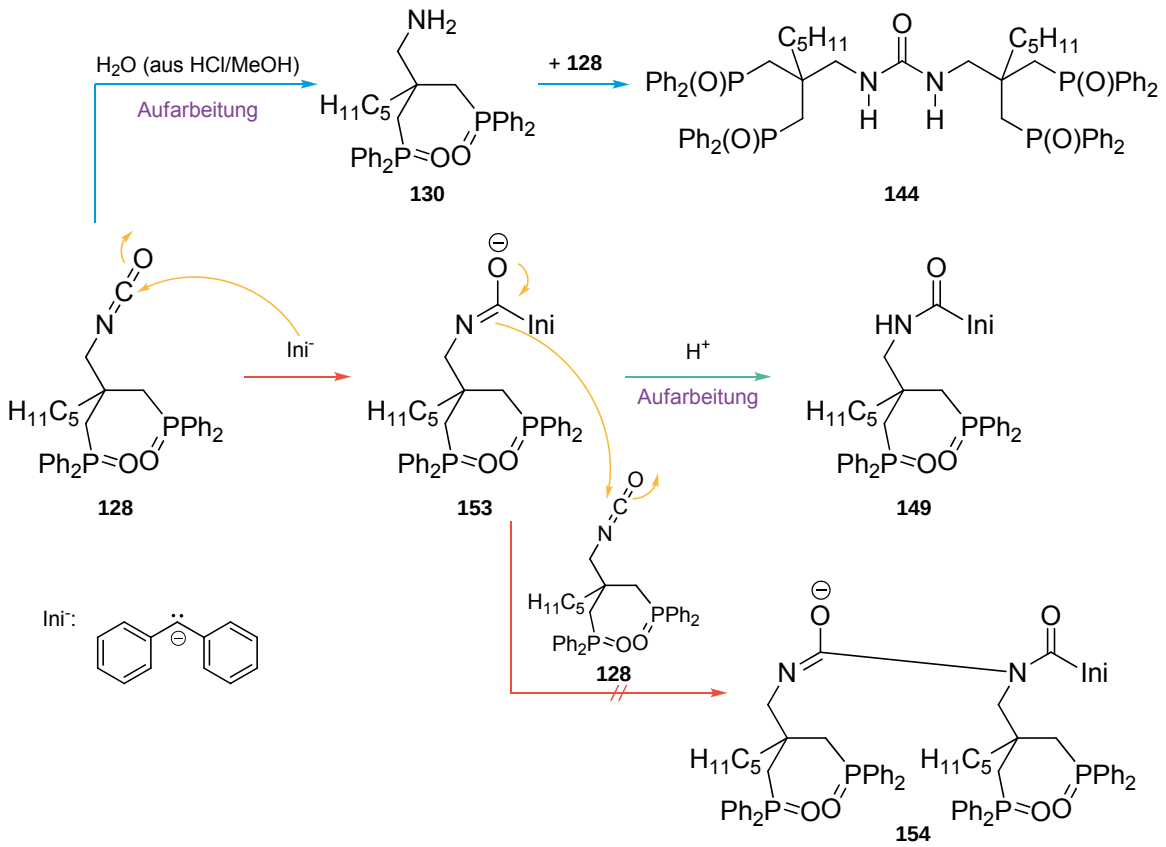
Als weiterer Initiator kam Natriumdiphenylmethanid (Na-DPM) **42** zum Einsatz, welches besonders für die Polymerisation von Alkylisocyanaten als sehr aktiv

beschrieben wird.[92] Der Initiator Na-DPM **42** wurde in einer zweistufigen Reaktion hergestellt (Schema 4.15),[92] bei der zunächst Naphthalin **151** mit elementarem Natrium in THF bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht wurde. Das so erzeugte Natriumnaphthalenid (Na-Naph) **44** färbte die Lösung grün. Anschließend wurde mit Diphenylmethan **152** versetzt. Das entstandene Na-DPM **42** färbte die Initiatorlösung rot.



Schema 4.15: Synthese des Initiators Na-DPM **42**.

In der mit HIC **61** durchgeführten Kontrollpolymerisation erwies sich dieses Initiatorsystem als aktiv, poly-**61**DPM konnte in einer sehr guten Ausbeute von 71 % erhalten werden (Tabelle 4.1, # 4). Die Polymerisationsversuche mit dem alkylischen Monomer **128** und Na-DPM **42** als Initiator wurden bei -95°C in THF durchgeführt. Zum Abbruch der Reaktion wurde methanolische Salzsäure zugegeben, wobei weder bei einem Versuch, der bereits nach 1 h abgebrochen wurde, noch bei einem nach 20 h Reaktionszeit abgebrochenen Polymerisationsversuch polymeres Produkt erhalten werden konnte. Neben dem erneut als Hauptprodukt entstandenen Methylcarbamat **147** konnte das Unimer **149** nachgewiesen werden. So konnte gezeigt werden, dass zwar der Auftaktschritt der Polymerisation, nämlich der nukleophile Angriff des anionischen Initiators auf das Kohlenstoffatom der Isocyanatgruppe, quantitativ (bezogen auf die eingesetzte Initiatormenge) stattgefunden hatte, jedoch die Kettenpropagation mit dem so generierten Anion **153** zu dem Dimer **154** nicht möglich war (rote Pfeile in Schema 4.18). Stattdessen wurde beim Abbruch der Reaktion mit methanolischer Salzsäure protoniert und damit das Unimer **149** gebildet (grüner Pfeil in Schema 4.18).



Schema 4.16: Erfolgreicher Initiationsschritt mit abschließender Protonierung zum Unimer **149** bei der Aufarbeitung; nicht stattfindende Kettenpropagation; Harnstoffbildung.

Neben dem Unimer **149** und dem Methylcarbamat **147** wurden bei der Flashchromatographie zur Auftrennung der entstandenen Produkte in beiden Ansätzen außerdem 33 % bzw. 28 % des symmetrischen Harnstoffs **144** isoliert. Es liegt nahe, dies als Produkt des Reaktionsabbruchs mit methanolischer Salzsäure zu verstehen, da der Harnstoff nicht in dem eingesetzten Monomer enthalten war und die Reaktion selbst unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt wurde (blaue Pfeile in Schema 4.16).

Schließlich wurde versucht, in einer koordinativen Polymerisation mit $CpTiCl_2NMe_2$ als Katalysator das Polymer poly-**128**NMe_2 zu erhalten. Unter den bekannten Titankatalysatoren für die Polymerisation von Isocyanaten fiel die Wahl auf $CpTiCl_2NMe_2$, da dieser Komplex dafür bekannt ist, auch in Donorsolvenzien Isocyanate erfolgreich zu polymerisieren, die wiederum mit Donorsubstituenten versehen sind.[98]

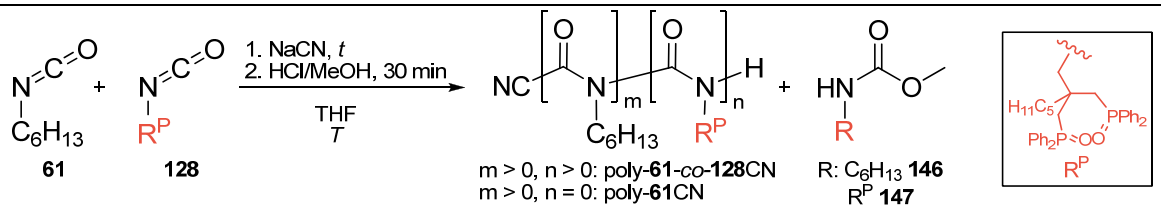
Für die Kontrollpolymerisation von HIC **61** mit $CpTiCl_2NMe_2$ als Katalysator wurde der Titankomplex in 0.2 ml abs. THF vorgelegt und das Monomer pur hinzugegeben.

Dann wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Reaktionsmischung immer viskoser und schließlich nicht mehr rührbar wurde. Nach Abbruch der Reaktion mit methanolischer Salzsäure wurde das gewünschte Polymer poly-**61**NMe_2 durch Ausfällen aus Methanol mit einer Ausbeute von 55 % erhalten (Tabelle 4.1, # 7).

Da es sich bei dem alkylischen Monomer **128** um einen Feststoff handelt, musste dieser in etwas abs. THF gelöst zu dem mit 0.2 ml THF versetzten Titankatalysator gegeben werden. Auch diese Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei jedoch keine Viskositätszunahme zu beobachten war. Nach dem Abbruch der Reaktion durch methanolische Salzsäure sowie Gießen auf Methanol wurde kein Niederschlag beobachtet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde gemäß NMR-spektroskopischer Analyse hauptsächlich das Methylcarbamat **147** erhalten (Tabelle 4.1, # 8). Eine massenspektrometrische Analyse des Rückstandes ergab, dass darüber hinaus Spuren des Unimers **149** entstanden waren. Somit konnte auch hier beobachtet werden, dass zwar der erste nukleophile Angriff auf das Isocyanat-Kohlenstoffatom stattgefunden hatte, jedoch die Kettenpropagation wiederum nicht möglich war.

Es wurde vermutet, dass der sterische Anspruch der Substituenten des zwar primären aber in der β-Position verzweigten alkylischen Isocyanats **128** die Kettenpropagation nach dem Initiationsschritt verhinderte. Aufgrund dessen wurden Copolymerisations-versuche mit HIC **61** unternommen, um das sterisch anspruchsvollere Monomer **128** zu „verdünnen“ (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Copolymerisationsversuche des alkylischen Monomers **128** mit HIC **61** und Kontroll-polymerisation von HIC **61**.



#	NaCN [Äq.][a]	61 [Äq.]	128 [Äq.]	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute poly-61-*co*-128CN [%]	Ausbeute poly-61CN [%]	Ausbeute 146/147 [%][b]
1	0.02	1	0	-95	20	–	64	n. b.
2	0.02	1	0.87	-95	20	0	0	92
3	0.02	1	1.43	-95	20	0	0	96

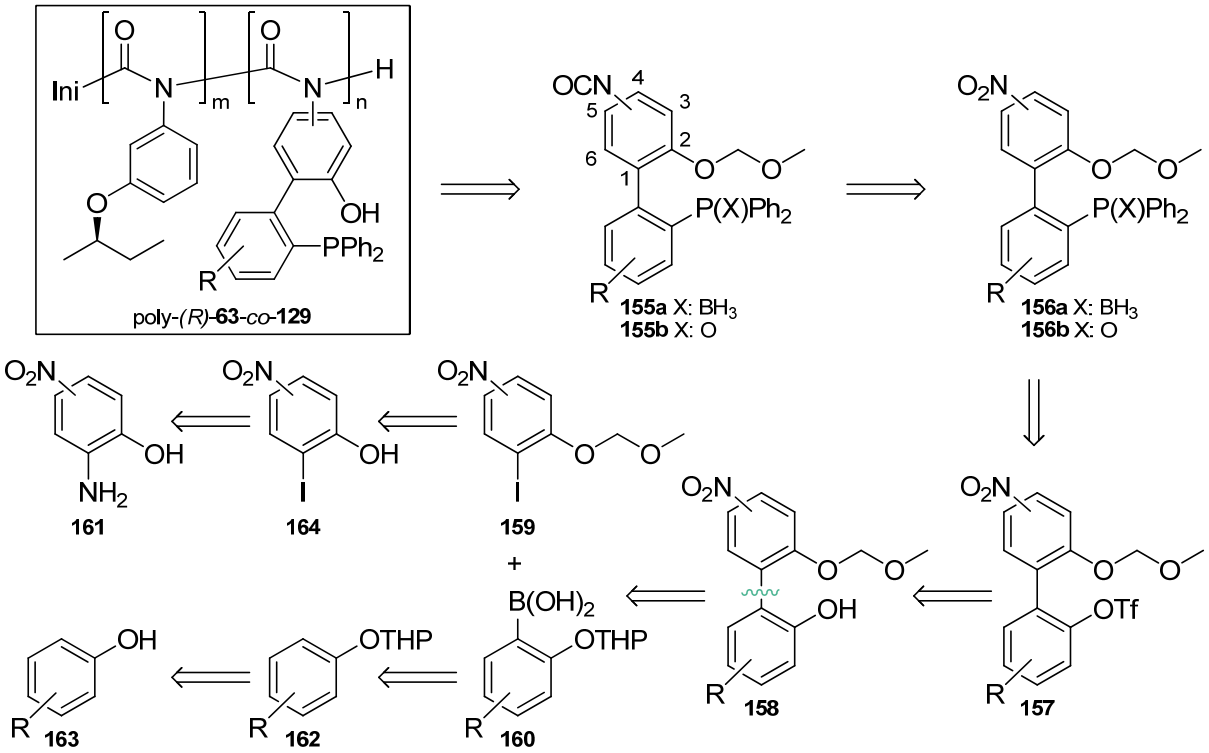
[a]Bezogen auf die Summe der Stoffmengen beider Isocyanate. [b]Bezogen auf das Gemisch.

Parallel zu den Copolymerisationsversuchen wurde HIC **61** mit Natriumcyanid als Initiator über 20 h bei -95°C in THF erfolgreich mit 64%-iger Ausbeute zu poly-**61**CN polymerisiert (Tabelle 4.2, # 1). Unter den gleichen Bedingungen wurden verschiedene Gemische von HIC **61** und dem alkylischen Monomer **128** mit Natriumcyanid in THF umgesetzt (Tabelle 4.2, # 2, # 3). Nach Ablauf der Reaktionszeit von 20 h wurde methanolische HCl zum Abbruch der Reaktion zugegeben und auf Methanol gegossen. Dabei konnte jedoch kein Niederschlag beobachtet werden, so dass das Lösungsmittel unmittelbar folgend im Vakuum entfernt wurde. Bei dem dadurch erhaltenen Rückstand handelte es sich um ein Gemisch der beiden Methylcarbamate **147** und **146**. Somit lagen auch hier nach 20 h noch beide Isocyanatmonomere unverändert vor und wurden erst durch die Zugabe der methanolischen Salzsäure zu den Methylcarbamaten umgesetzt (vergleiche Schema 4.14). Überraschend und unverständlich ist, dass *beide* Isocyanate nach Ablauf der Reaktionszeit unverändert vorlagen und nicht einmal Poly-HIC poly-**61**CN isoliert werden konnte. Insgesamt konnte also das neuartige Monomer **128** weder erfolgreich homopolymerisiert noch mit HIC **61** erfolgreich copolymerisiert werden, obwohl mehrere als sehr aktiv bekannte Initiatoren getestet wurden. Die ^{13}C-NMR-Verschiebungen des Isocyanatkohlenstoffatoms des Monomers **128** liegt bei 122.3 ppm und weicht damit kaum von der entsprechenden Verschiebung des Vergleichsmonomers HIC **61** (122.1 ppm) ab. Es scheinen also keine elektronischen Gründe dafür verantwortlich zu sein, dass sich das neue Monomere **128** als nicht polymerisierbar erwies. Somit wurde geschlussfolgert, dass das hochfunktionalisierte, in β-Position verzweigte Monomer **128** vermutlich aus sterischen Gründen nicht polymerisierbar ist. Aufgrund dessen wurden weitere Polymerisationsversuche mit diesem Isocyanat eingestellt.

4.2 Arylsubstituierte Isocyanate

4.2.1 Erste retrosynthetische Analyse

Die *sergeant and soldier*-Zielpolymere poly-*(R)*-**63**-*co*-**129** sollten unter Verwendung der phosphanfunktionalisierten Monomere **155** synthetisiert werden. In Schema 4.17 ist eine auf einer Suzuki-Kupplung als Schlüsselschritt basierende mögliche Retrosynthese für diese Monomere dargestellt.



Schema 4.17: Retrosynthetische Analyse der biarylsubstituierten Zielpolymere poly-*(R)*-**63**-*co*-**129** mit einer Suzuki-Kupplung als Schlüsselschritt (R: H, Alkyl, *O*-Alkyl).

Für die Anwendung in der Organokatalyse müssen die Zielpolymere poly-*(R)*-**63**-*co*-**129** freie Phosphangruppen präsentieren. Zur Synthese der benötigten Monomere wird allerdings mit einer Schutzgruppe X gearbeitet, um ungewollte Oxidation der oxidationsempfindlichen Phosphangruppe zu vermeiden. Hierfür bietet sich einerseits BH_3[196, 197] (**155a**) an und andererseits das Oxid selbst (**155b**), welches dann an geeigneter Stelle wieder zu dem freien Phosphan reduziert werden kann.[198-200] Ebenso muss die freie OH-Gruppe während der Synthese der Monomere sowie während der Polymerisation geschützt werden. Dafür bietet sich die MOM-Schutzgruppe (Methoxymethyl-) an, welche basenstabil ist und unter sauren Bedingungen wieder entfernt werden kann.

Nach Zerlegung der Copolymere poly-*(R)*-**63**-*co*-**129** in ihre Monomere führt der folgende Retrosyntheseschritt die Isocyanate **155** über die Amine auf die korrespondierenden Nitroverbindungen **156** zurück. Eine Möglichkeit zur Einführung von Phosphangruppen in Arylsysteme besteht in der palladiumkatalysierten Substitution von Triflatgruppen durch geeignete Phosphornukleophile.[201] Somit werden im nächsten Retrosyntheseschritt die Triflate **157** erhalten, welche auf die entsprechenden einfach MOM-geschützten Biphenole **158** zurückgeführt werden können. Als Schlüsselschritt der Retrosynthese werden schließlich die Biaryle **158** durch eine Suzuki-Kupplung in die MOM-geschützten Iodnitrophenole **159** und die THP-geschützten Boronsäuren **160** zerlegt. Die MOM-geschützten Iodnitrophenole **159** sind über eine Sandmeyer-artige Reaktion[202] aus den Aminonitrophenolen **161** und anschließende MOM-Einführung zugänglich. Um von vornherein die Phenolpositionen zu differenzieren, sollte die Einführung der MOM-Schutzgruppe noch vor der Kupplung erfolgen. Die THP-geschützten Boronsäuren **160** können in einer zweistufigen Reaktion über die THP-geschützten Phenole **162** aus den freien Phenolen **163** synthetisiert werden, wobei die THP-Gruppe als *ortho*-Direktor wirkt.[203] Die potentiell einzuführende Alkyl- oder *O*-Alkylkette R sollte der Löslichkeitsverbesserung in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln dienen.

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben, müssen zur erfolgreichen Polymerisation von Arylisocyanaten die *ortho*-Positionen neben der Isocyanatgruppe unsubstituiert bleiben, weshalb nur die Monomere **155** mit der Isocyanatgruppe in 4- und 5-Position infrage kamen (Abbildung 4.2). Die Position der Isocyanatgruppe wird letztendlich durch die eingesetzten Aminonitrophenole **161** bestimmt, welche mit dem benötigten Substitutionsmuster kommerziell erhältlich sind.

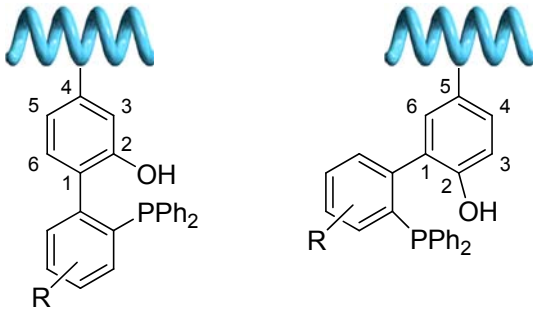
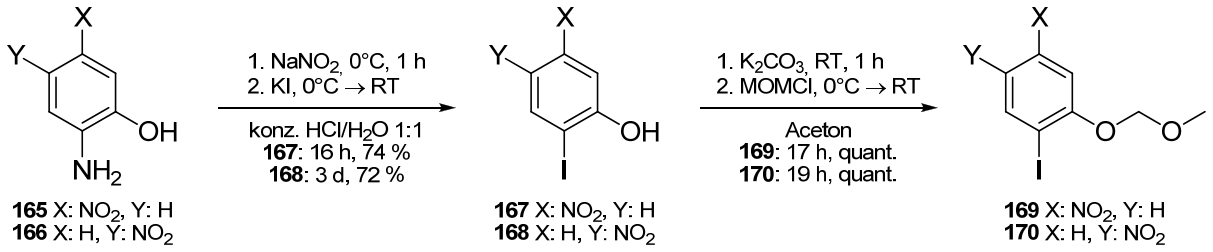


Abbildung 4.2: Unterschiedliche Anordnung der Biarylseitenketten bezüglich des Helixrückgrates je nach Position der Isocyanatgruppe.

Durch die unterschiedliche Position der Isocyanatgruppen sollte in den schließlich erhaltenen Polymeren eine unterschiedliche Neigung der Seitengruppen und damit der zu kontrollierenden *tropos*-Biarylachsen bezüglich der Polymerhauptkette erreicht werden (Abbildung 4.2).

4.2.2 Triflatroute zur Synthese der arylischen Monomere 155

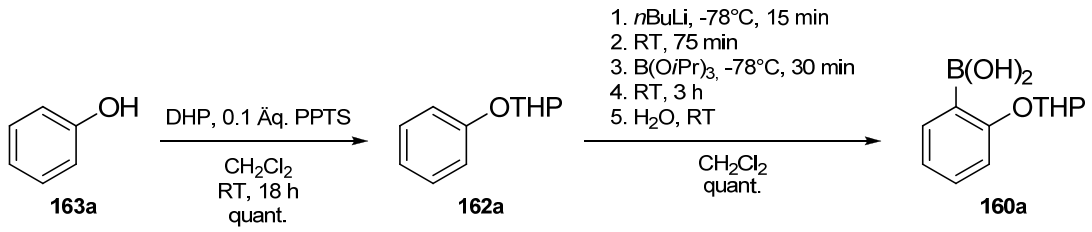
Im ersten Schritt der Synthese wurden die Aminonitrophenole **165** und **166** in einer Sandmeyer-artigen Reaktion zunächst mit Natriumnitrit in halbkonzentrierter Salzsäure zu den entsprechenden Diazoniumsalzen umgesetzt. Durch Reaktion mit Kaliumiodid wurden die literaturbekannten[202] Iodnitrophenole **167** und **168** nach Aufreinigung durch eine Kieselgelfritte in 74 % bzw. 72 % Ausbeute erhalten (Schema 4.18).



Schema 4.18: Zweistufige Synthese der MOM-geschützten Iodnitrophenole **169** und **170**.

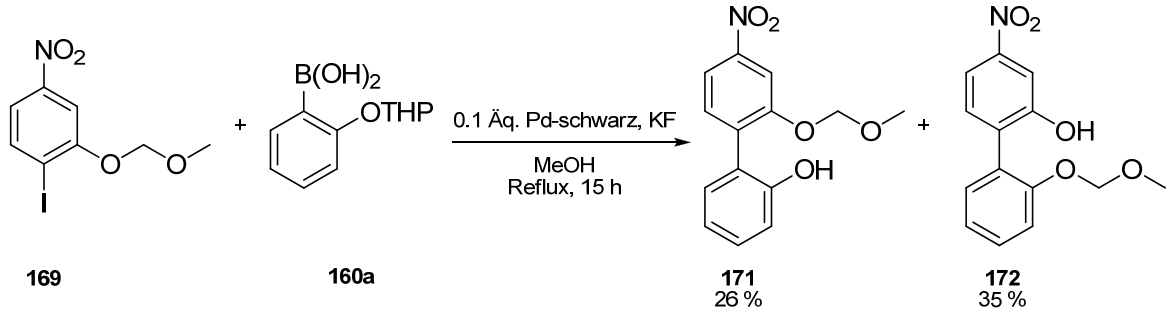
Anschließend wurde bei Raumtemperatur mit Kaliumcarbonat in abs. Aceton deprotoniert und mit Methoxymethylchlorid in einer nukleophilen Substitution zu den literaturunbekannten MOM-geschützten Iodnitrophenolen **169** und **170** umgesetzt, welche nach Extraktion ohne weitere Aufreinigung quantitativ erhalten wurden (Schema 4.18). Diese wichtigen Ausgangsverbindungen konnten in großem Maßstab von 23 g (**169**) bzw. 14 g (**170**) hergestellt werden.

Um das System so einfach wie möglich zu halten, wurde zunächst auf das Anbringen einer Alkylgruppe verzichtet und Phenol **163a** selbst zur Synthese der literaturbekannten[203] THP-geschützten Boronsäure **160a** verwendet (Schema 4.19).



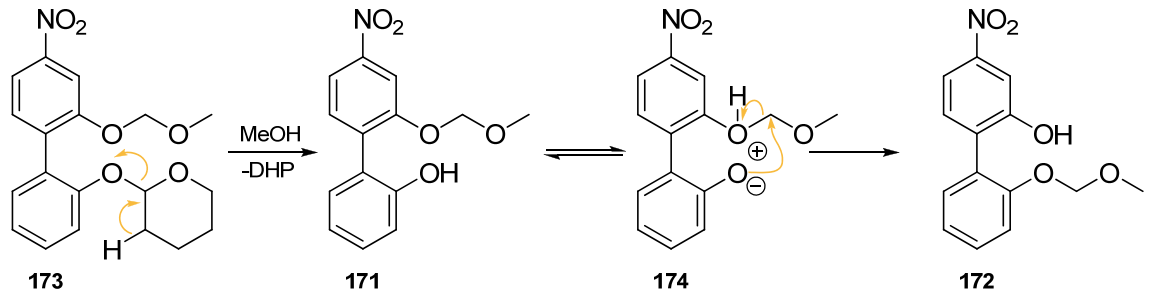
Schema 4.19: Zweistufige Synthese der THP-geschützten Boronsäure **160a** aus Phenol **163a**.

Nach einer Literaturvorschrift[203] wurde zunächst Phenol **163a** bei Raumtemperatur in Dichlormethan mit Dihydropyran und Pyridinium-*para*-toluolsulfonat umgesetzt. Nach destillativer Aufreinigung wurde das THP-geschützte Phenol **162a** in quantitativer Ausbeute erhalten. Bei der weiteren Umsetzung mit *n*BuLi bei -78°C wirkte die OTHP-Gruppe als *ortho*-dirigierende Gruppe, so dass durch Reaktion mit Triisopropylborat nach wässriger Aufarbeitung selektiv die *ortho*-Boronsäure **160a** erhalten wurde. Diese wurde nicht weiter aufgereinigt sondern als Rohprodukt in den folgenden Kupplungsreaktionen eingesetzt, wobei mehr als ein Äquivalent der Boronsäure verwendet wurde, um etwaigen Verunreinigungen Rechnung zu tragen.
Die Suzuki-Kupplung der Iodkomponente **169** mit der THP-Boronsäure **160a** erfolgte nach einem einfachen und praktisch anzuwendenden Kupplungsprotokoll[204] unter ligandenfreien, heterogenen Bedingungen mit Palladium-schwarz als Katalysator und Kaliumfluorid als Additiv in Methanol (Schema 4.20).



Schema 4.20: Ligandenfreie Suzuki-Kupplung des MOM-geschützten Iodnitrophenols **169** mit der THP-Boronsäure **160a**.

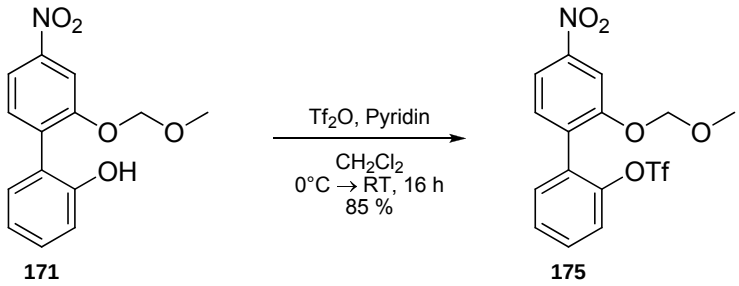
Nach Erhitzen zum Rückfluss und Beendigung der Reaktion konnte der Palladiumkatalysator durch einfaches Abdekantieren vom übrigen Reaktionsgemisch abgetrennt und wiederverwendet werden. Die labile THP-Schutzgruppe wurde unter den Reaktionsbedingungen quantitativ abgespalten. Nach flashsäulenchromatographischer Aufreinigung wurde das gewünschte Kupplungsprodukt **171** mit einer Ausbeute von 26 % isoliert. Außerdem wurde zu 35 % das Regioisomer **172** erhalten, bei welchem die MOM-Schutzgruppe an der anderen Phenolgruppe zu finden war. Ein möglicher Mechanismus für diese Umacetalisierung findet sich in Schema 4.21. Ein Indiz für den intramolekularen Verlauf dieses Vorgangs ist dadurch gegeben, dass kein vollständig entschütztes bzw. vollständig geschütztes Biphenolderivat erhalten wurde.



Schema 4.21: Möglicher Mechanismus zur Umacetalisierung der MOM-Gruppe an die andere Phenolgruppe.

Teilweise wurde zudem auf der Flashchromatographiesäule die vollständige Abspaltung der MOM-Schutzgruppe beobachtet. Offensichtlich reichte zur Entschützung bereits die schwach saure freie OH-Gruppe aus. Insgesamt ist bei der durchgeführten Suzuki-Kupplung zwar der Kupplungsschritt effektiv abgelaufen, jedoch wurde durch Umacetalisierung bzw. Abspaltung der MOM-Schutzgruppe die Ausbeute an dem gewünschten Produkt **171** stark reduziert.

Die noch freie Hydroxygruppe in **171** musste im nächsten Schritt der Synthesesequenz ins Triflat überführt werden, um eine gute Abgangsgruppe für die danach geplante Substitution durch ein Phosphornukleophil zu generieren. In Anlehnung an die Literatur[201] gelang die Synthese des MOM-geschützten Triflats **175** durch die Umsetzung mit Triflatanhydrid in Dichlormethan unter Anwesenheit von Pyridin als Base (Schema 4.22). Nach Rühren über 16 h bei Raumtemperatur und anschließender flashchromatographischer Aufreinigung konnte das Triflat **175** mit einer guten Ausbeute von 85 % isoliert werden.



Schema 4.22: Synthese des MOM-geschützten Triflats **175**.

Der nun anschließende Schritt bestand in der palladiumkatalysierten Substitution der Triflat- durch eine Phosphangruppe. Als Nukleophile wurden Diphenylphosphanboran sowie Diphenylphosphanoxid gewählt. Unter Literaturbedingungen[201] wurde das jeweilige Nukleophil mit dem Triflat **175** in Anwesenheit von Diisopropylethylamin,

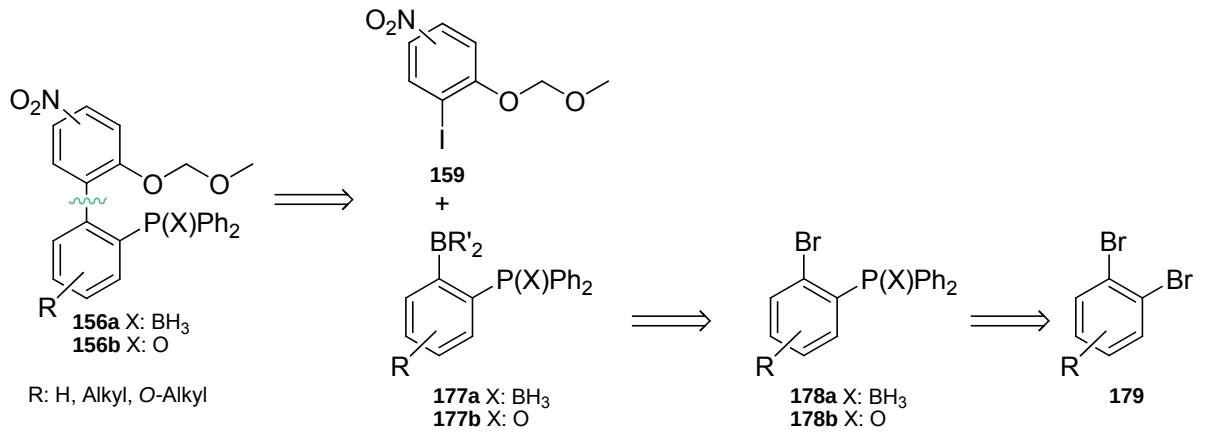
1,4-*Bis*(diphenylphosphan)butan (dppb) und Palladium(II)diacetat als Katalysator in DMSO umgesetzt (Schema 4.23). Leider konnten nach 15 h Rühren bei 100°C, Extraktion mit Dichlormethan und anschließender flashchromatographischer Trennung der Rohprodukte lediglich unidentifizierbare Gemische erhalten werden. Im Falle von Diphenylphosphanoxid als Nukleophil konnten 28 % Edukt **175** reisoliert werden. Weder das Phosphanboran **176a** noch das Phosphanoxid **176b** war gebildet worden.

Schema 4.23: Versuch der Synthese des Phosphanborans **176a** bzw. des Phosphanoxids **176b** durch eine palladiumkatalysierte Substitution der Triflatgruppe in **175**.

Da es mit Hilfe dieser Syntheseroute nicht gelang, die benötigte Phosphorfunktionalität ins Molekül einzuführen, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt und stattdessen eine alternative Retrosynthese entworfen, die im Folgenden vorgestellt werden soll.

4.2.3 Zweite retrosynthetische Analyse

Bei der in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 vorgestellten Synthesestrategie sollte die Phosphanfunktionalität nach dem Aufbau des Biarylsystems eingeführt werden. Da dies fehlschlug, sollte nun versucht werden, die Reihenfolge zu ändern und die Phosphanfunktionalität bereits vor dem Aufbau des Biarylsystems in einer der Kupplungskomponenten zu integrieren. Dazu sollten die bereits in der ersten Retrosynthese in Schema 4.17 (Seite 68) eingeführten Nitroverbindungen **156** direkt durch eine Suzuki-Kupplung der bereits erfolgreich synthetisierten Iodkomponenten **159** mit phosphanfunktionalisierten Boronsäurederivaten **177** aufgebaut werden (Schema 4.24).



Schema 4.24: Retrosynthetische Analyse der Nitrokomponenten **156**, bei der die Phosphanfunktionalität bereits vor Aufbau des Biarylsystems eingeführt wird.

Die Boronsäurederivate **177** sollten über die phosphanfunktionalisierten Bromide **178** auf die Dibromide **179** zurückgeführt werden. Zu Beginn der Arbeiten waren an phosphansubstituierten Boronsäurederivaten lediglich die *meta*-substituierte Boronsäure **180**[205, 206] sowie der Pinakolboronsäureester **181**[207] literaturbeschrieben (Abbildung 4.3). Somit war aber bekannt, dass Phosphangruppen kompatibel mit Boronsäurefunktionalitäten im selben Molekül sind.

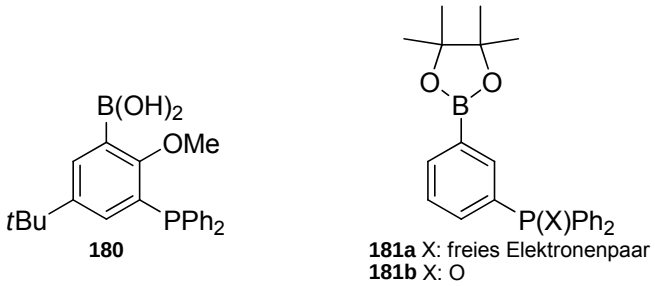
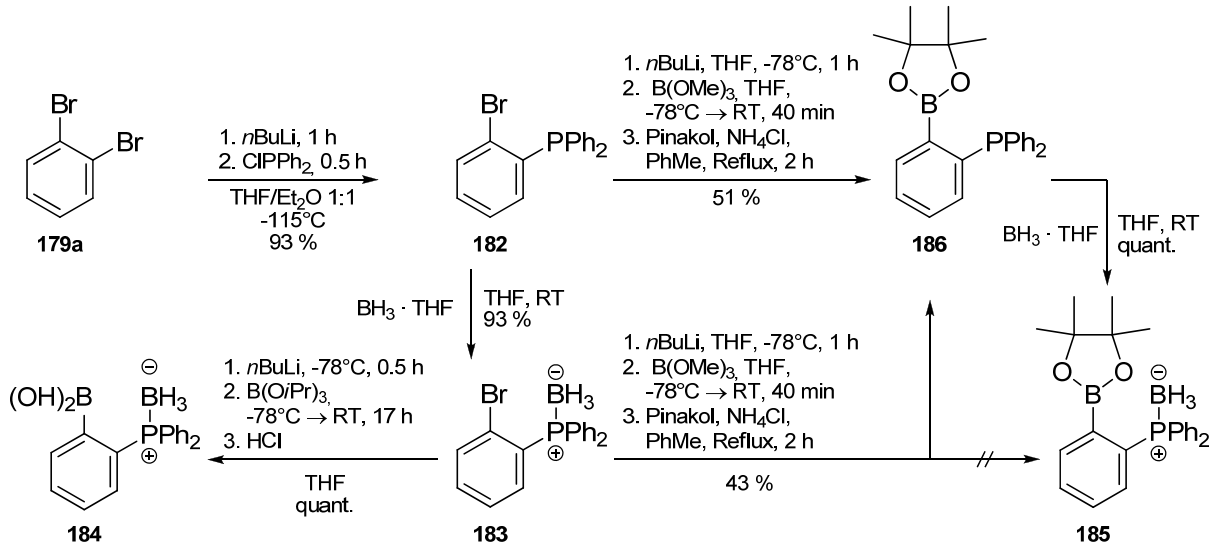


Abbildung 4.3: Zu Beginn der Arbeiten literaturbekannte phosphanfunktionalisierte Boronsäurederivate **180** und **181**.

4.2.4 Synthese phosphansubstituierter Boronsäurederivate

Zunächst wurde gemäß der Literatur[208-211] 1,2-Dibrombenzol **179a** durch einfachen Halogen-Metall-Austausch und anschließende Umsetzung mit Chlordiphenylphosphan zu dem *ortho*-phosphanfunktionalisierten Bromid **182** in sehr guter Ausbeute von 93 % (Lit.[211] 76 %) umgesetzt (Schema 4.25).



Schema 4.25: Synthese der phosphanfunktionalisierten Boronsäurederivate **184**, **186** und **185**.

Dabei musste bei sehr niedrigen Temperaturen gearbeitet werden, um eine zweifache Lithiierung bzw. eine Arinbildung zu verhindern. Mit Hilfe eines Kältebades aus Ether/Aceton/Petrolether = 17:2:1 wurde eine Temperatur von -115°C realisiert.

Anschließend wurde das phosphanfunktionalisierte Bromid **182** mit Boran-THF-Komplex in THF bei Raumtemperatur mit 93%-iger Ausbeute zu dem boran-geschützten Phosphan **183** umgesetzt, um die freie Phosphanfunktionalität vor ungewollter Oxidation zu schützen (Schema 4.25).

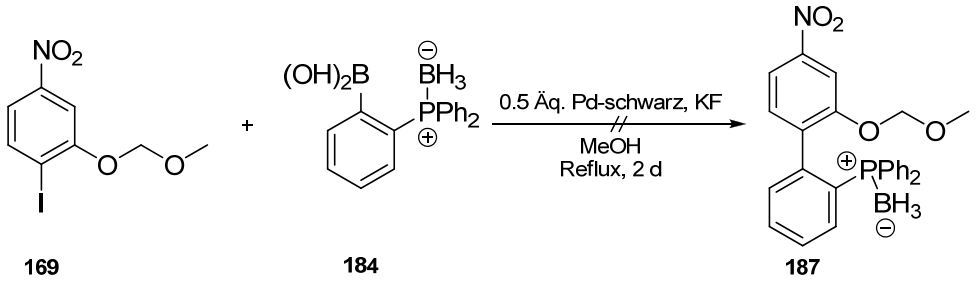
Durch einen erneuten Halogen-Metall-Austausch mit *n*BuLi in THF bei -78°C, nachfolgende Umsetzung mit Triisopropylborat und abschließende wässrige Aufarbeitung wurde aus dem phosphanboranfunktionalisierten Bromid **183** die neuartige Boronsäure **184** in quantitativer Ausbeute erhalten. Da der Versuch einer flashchromatographischen Aufreinigung fehlschlug, wurde im Folgenden die Boronsäure **184** als Rohprodukt eingesetzt. Dabei handelt es sich für die Verwendung von Boronsäuren in Kreuzkupplungsreaktionen um ein übliches Verfahren.

Neben freien Boronsäuren werden in Suzuki-Kupplungen häufig Pinakolboronsäure-ester als Borkomponente eingesetzt. Diese bieten den Vorteil, dass sie unempfindlich

gegenüber Luft, Feuchtigkeit und erhöhten Temperaturen sind und zumeist durch Flashchromatographie aufgereinigt werden können.[212] Aufgrund dessen sollte das Bromid **183** alternativ zu dem Pinakolboronsäureester **185** umgesetzt werden. Dazu wurde es wiederum einem Halogen-Metall-Austausch mit *n*BuLi bei -78°C unterzogen, mit Trimethylborat und abschließend mit Pinakol und Ammoniumchlorid in Toluol umgesetzt (Schema 4.25). Nach Flashchromatographie wurde allerdings nicht das erwartete Produkt **185** erhalten, sondern das deboranierte freie Phosphan **186** mit einer Ausbeute von 43 %. Da offensichtlich die Boranschutzgruppe unter den gewählten (Aufreinigungs-)Bedingungen abgespalten wurde, wurde zukünftig unter analogen Reaktionsbedingungen direkt das freie phosphanfunktionalisierte Bromid **182** zu Pinakolboronsäureester **186** umgesetzt. Dies gelang nach flashchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 51 % (Schema 4.25). Schließlich wurde der Pinakolboronsäureester **186** durch Reaktion mit Boran-THF-Komplex in THF bei Raumtemperatur quantitativ zu dem borangeschützten phosphanfunktionalisierten Pinakolboronsäureester **185** umgesetzt (Schema 4.25). Dieses wurde ohne weitere Aufreinigung in Kupplungsreaktionen eingesetzt.

4.2.5 Kupplungsversuche mit den phosphanfunktionalisierten Boronsäurederivaten

Ein erster Kupplungsversuch wurde unter den in der Arbeitsgruppe etablierten Bedingungen einer ligandenfreien Suzuki-Kupplung mit Palladium-schwarz als Katalysator durchgeführt (siehe auch Kapitel 4.2.2).[204] Als Kupplungspartner kamen die Boronsäure **184** und das MOM-geschützte Iodnitrophenol **169** zum Einsatz (Schema 4.26).

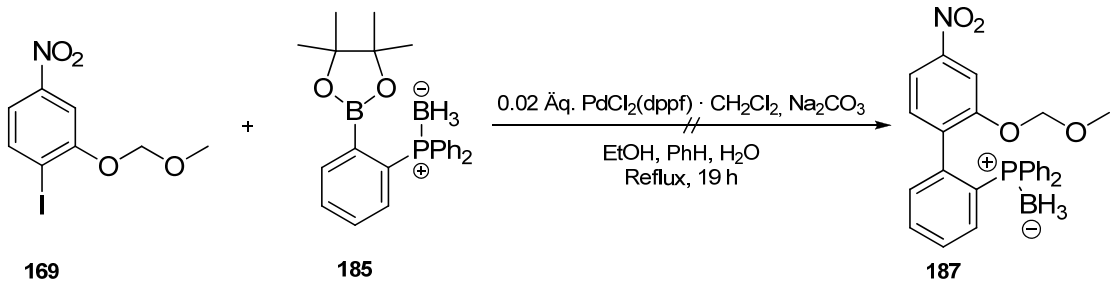


Schema 4.26: Versuch der Suzuki-Kupplung des MOM-geschützten Iodnitrophenols **169** mit der Boronsäure **184** unter ligandenfreien Bedingungen.

Die Kupplungspartner wurden mit Palladium-schwarz und Kaliumfluorid über zwei Tage in Methanol zum Rückfluss erhitzt. Nach flashchromatographischer Trennung

des Rohproduktes konnten jedoch lediglich unidentifizierbare Produkte erhalten werden.

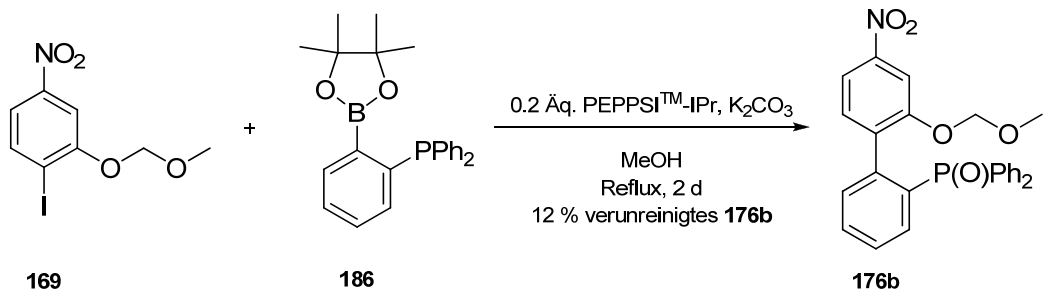
Mit dem literaturbekannten Pinakolboronsäureester **181b** sind erfolgreiche Suzuki-Kupplungen unter Verwendung eines Palladium-dppf-Komplexes als Katalysator beschrieben.[207] Deshalb wurden die Bedingungen dieses Protokolls auf eine Kupplung des MOM-geschützten Iodnitrophenols **169** mit dem phosphanboranfunktionalisierten Pinakolboronsäureester **185** übertragen (Schema 4.27).



Schema 4.27: Versuch der Suzuki-Kupplung des MOM-geschützten Iodnitrophenols **169** mit dem Pinakolboronsäureester **185** unter Verwendung von $Pd(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$ als Katalysator.

In einem Lösungsmittelgemisch aus Ethanol, Benzol und Wasser wurden die Kupplungskomponenten mit Natriumcarbonat und dem Palladiumkatalysator $Pd(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$ über 19 h zum Rückfluss erhitzt. Auch bei diesem Versuch wurde allerdings lediglich ein unidentifizierbares Produktgemisch erhalten werden. Produktbildung konnte nicht festgestellt werden.

Vor wenigen Jahren wurde von M. G. Organ ein neuartiges, auf NHC-Liganden basierendes Katalysatorkonzept entwickelt.[213-215] Seine unter dem Namen PEPPSI™-IPr bekannten Palladiumkomplexe bilden die Vorläufer sehr aktiver Katalysatoren für Kreuzkupplungsreaktionen und sind zudem einfach handhabbar, da sie feuchtigkeits- und luftstabil sind.[216] Sie sind bereits kommerziell erhältlich, aber auch leicht in großem Maßstab herzustellen. Aus diesen Gründen wurde versucht, mit Hilfe des PEPPSI™-IPr-Katalysators das MOM-geschützte Iodnitrophenol **169** mit dem Pinakolboronsäureester **186** zu kuppeln. Die Wahl fiel auf den Pinakolboronsäureester **186** mit freier Phosphanfunktionalität, da die bisherigen Kupplungsversuche mit phosphanboranfunktionalisierten Boronsäurederivaten fehlgeschlagen waren, die im Gegensatz zu **186** als Rohprodukte eingesetzt worden waren, während **186** durch Flashchromatographie aufgereinigt wurde.



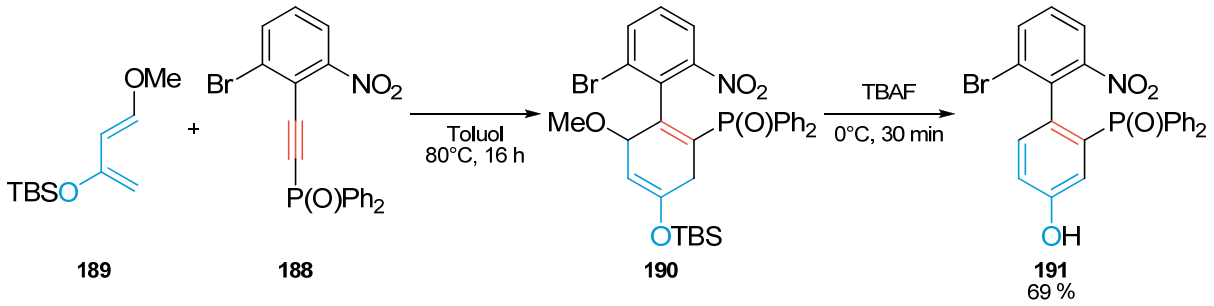
Schema 4.28: Erfolgreiche Suzuki-Kupplung des MOM-geschützten Iodnitrophenols **169** mit dem Pinakolboronsäureester **186** unter Einsatz von PEPPSI™-IPr als Katalysator.

Die Kupplungskomponenten **169** und **186** wurden mit PEPPSI™-IPr und Kaliumcarbonat über zwei Tage in Methanol zum Rückfluss erhitzt (Schema 4.28). Durch nachfolgende Flashsäulenchromatographie konnten 12 % eines verunreinigten Kupplungsproduktes erhalten werden, bei welchem es sich allerdings nicht um das freie Phosphan sondern um die Phosphanoxidspezies **176b** handelte. Unter den Reaktionsbedingungen war die freie Phosphangruppe oxidiert worden.

Obwohl die Ausbeute nur sehr gering war, konnte mit diesem Versuch gezeigt werden, dass eine Suzuki-Kupplung der neuartigen *ortho*-phosphanfunktionalisierten Boronsäurederivate mit Iodkomponenten möglich ist. Auf eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen, um eine bessere Ausbeute an sauberem Kupplungsprodukt zu erhalten wurde verzichtet, da in der Zwischenzeit eine weitere viel versprechende Synthesestrategie entwickelt wurde, welche in den folgenden Kapiteln näher erläutert wird.

4.2.6 Diels-Alder-Strategie zum Aufbau des zweiten Arylrings

Die bisher vorgestellten Strategien zum Aufbau des Biarylsystems der aryl-substituierten Zielmonomere sahen eine Kupplung zweier Arylkomponenten vor. Eine interessante Alternative zum Aufbau von Biarylsystemen wurde 2006 von R. G. Carter publiziert.[217] Seine Strategie sieht die Verwendung einer Diels-Alder-Reaktion eines arylsubstituierten Acetylens wie **188** mit einem geeigneten Dien wie dem TBS-Danishefsky-Dien **189** vor, so dass der erste Arylring bereits im Edukt vorhanden ist, während der zweite Arylring durch die Cycloaddition mit nachfolgender Aromatisierung gänzlich neu aufgebaut wird (Schema 4.29).

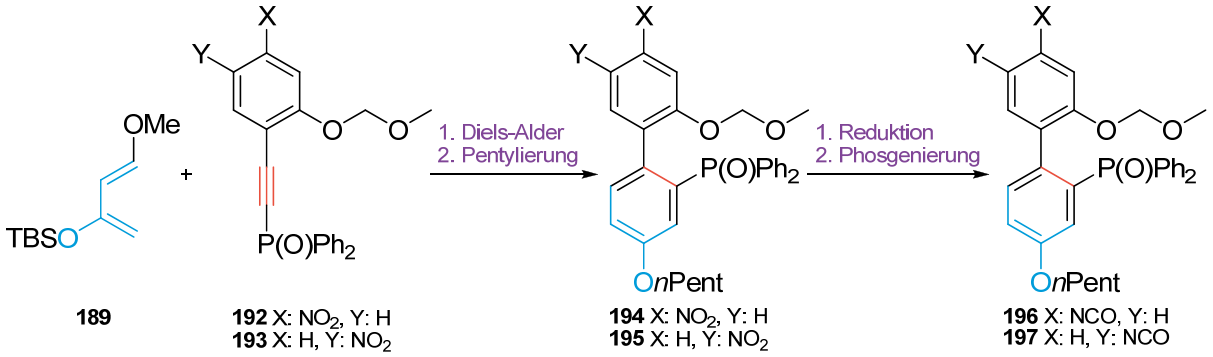


Schema 4.29: Beispiel für den von R. G. Carter publizierten Diels-Alder-Zugang zu Biarylen.[217]

Vorteile dieser Vorgehensweise sind, dass Diels-Alder-Reaktionen gut untersucht und breit anwendbar sind. Sie tolerieren viele funktionelle Gruppen, so dass Kombinationen von funktionellen Gruppen eingeführt werden können, die über Kreuzkupplungsreaktionen nicht zugänglich wären. Schließlich sind über diese Strategie leicht auch drei- oder vierfach *ortho*-substituierte Biaryle aufbaubar.[216-223] Für das in der vorliegenden Arbeit verfolgte Ziel war besonders interessant, dass die von R. G. Carter beschriebenen Biaryle sowohl Nitrogruppen im „oberen“ Ring als auch Phosphanoxidgruppen im „unteren“ Ring enthielten (siehe Schema 4.29). Außerdem könnte eine OH-Gruppe am „unteren“ Ring dazu verwendet werden, über eine Ethersynthese Alkylgruppen in das Molekül einzuführen, welche letztendlich der Löslichkeitsverbesserung der Zielpolymere in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln dienen sollten.

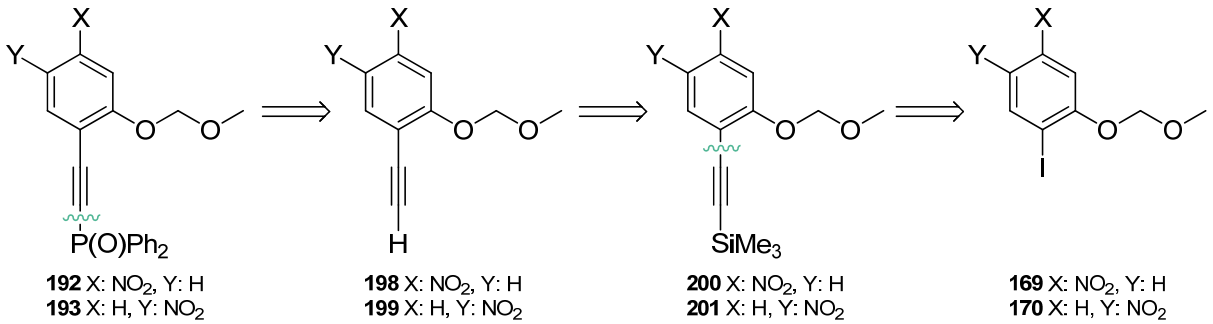
In Schema 4.30 ist die Übertragung der Diels-Alder-Strategie zum Aufbau von Biarylen auf die Zielmonomere dieser Arbeit dargestellt. Als Acetylenkomponenten ergeben sich die phosphanoxidfunktionalisierten Nitroverbindungen **192** bzw. **193**, welche zum Beispiel mit dem TBS-Danishefsky-Dien **189** umgesetzt werden sollten.

Anschließend sollten aus den so erhaltenen Biarylverbindungen die Pentylether **194** bzw. **195** hergestellt werden, bevor durch Reduktion der Nitrogruppen und abschließende Phosgenierung die Isocyanate **196** und **197** darstellbar sein sollten.



Schema 4.30: Übertragung der Diels-Alder-Strategie zum Aufbau von Biarylen auf diese Arbeit und neue Synthesestrategie für die Isocyanate **196** sowie **197**.

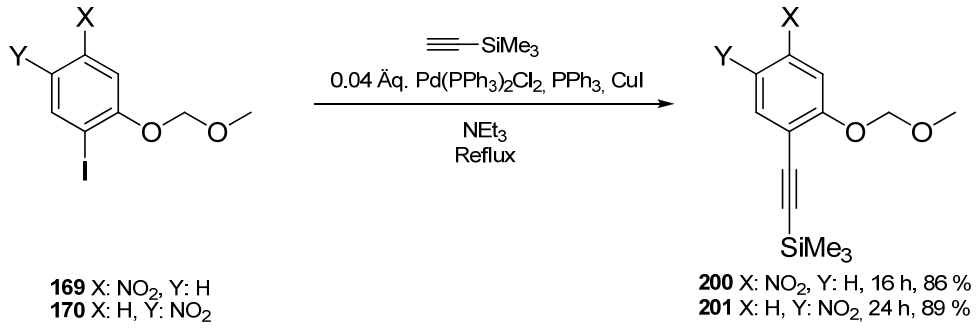
Eine retrosynthetische Analyse der für die neue Strategie benötigten Acetylene **192** und **193** findet sich in Schema 4.31. In Anlehnung an die Literatur[217] wird die Phosphanfunktionalität zunächst auf freie Acetylengruppen in **198** und **199** zurückgeführt. Arylsubstituierte Acetylene sind durch palladiumkatalysierte Sonogashira-Kupplungen zugänglich. Somit führt der nächste Schritt der Retrosynthese auf die TMS-geschützten Acetylene **200** und **201**, da als Acetylenkomponente bei der Sonogashira-Reaktion nicht Acetylen sondern das einfach substituierte TMS-Acetylen verwendet werden sollte, um Zweifachkupplungen zu vermeiden. Zudem ist TMS-Acetylen als Flüssigkeit einfacher zu handhaben als gasförmiges Acetylen selbst. Schließlich werden durch Retro-Sonogashira-Kupplung die aus den vorherigen Kapiteln bekannten MOM-geschützten Iodnitrophenole **169** und **170** erhalten, deren Synthese bereits vorgestellt wurde (siehe Kapitel 4.2.2).



Schema 4.31: Retrosynthetische Analyse der Acetylene **192** und **193**.

4.2.7 Synthese der Acetylenkomponenten 192 und 193

In Anlehnung an die Literatur[224] wurde die Sonogashira-Kupplung zwischen den MOM-geschützten Iodnitrophenolen **169** bzw. **170** und TMS-Acetylen in Triethylamin unter Erhitzen zum Rückfluss durchgeführt (Schema 4.32). Als Katalysator kam $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ zum Einsatz; als Additive wurden Triphenylphosphan sowie Kupfer(I)iodid hinzugegeben. Die TMS-geschützten Acetylene **200** bzw. **201** wurden jeweils nach Flashchromatographie mit guten Ausbeuten von 86 % bzw. 89 % erhalten.



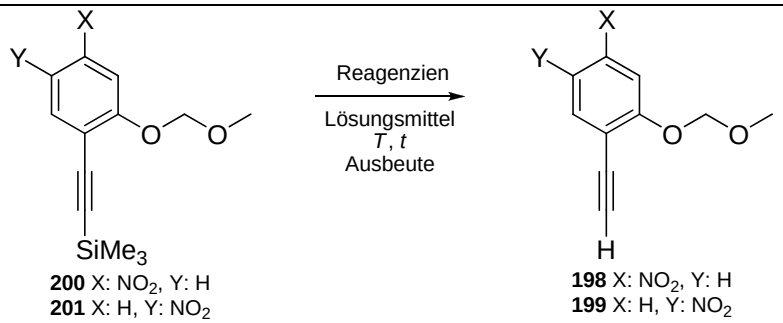
Schema 4.32: Sonogashira-Kupplung der MOM-geschützten Iodnitrophenole **169** und **170** mit TMS-Acetylen.

Anstelle des Palladium(II)komplexes $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ kann auch der Palladium(0)-komplex $Pd(PPh_3)_4$ verwendet werden, jedoch fielen mit diesem Katalysator die Ausbeuten geringer aus (**200**: 69 %; **201**: 44 %). Dies könnte möglicherweise durch die Qualität des eingesetzten $Pd(PPh_3)_4$ erklärt werden.

Die Reaktionsbedingungen zur anschließenden Entfernung der TMS-Schutzgruppe wurden optimiert, wie in Tabelle 4.3 zusammengestellt. In einem ersten Versuch wurde das TMS-Acetylen **200** in Anlehnung an die Literatur[224] mit Kaliumcarbonat in Methanol bei Raumtemperatur umgesetzt (Tabelle 4.3, # 1), wobei nach Aufreinigung über eine Kieselgelfritte eine Ausbeute an Produkt **198** von 68 % erreicht wurde. Dies stellt trotz günstiger Reagenzien für die bloße Entfernung einer Schutzgruppe ein unbefriedigendes Ergebnis dar. Daher wurde wiederum in Anlehnung an die Literatur[225] in einem zweiten Versuch bei 0°C bis Raumtemperatur mit TBAF in THF umgesetzt (Tabelle 4.3, # 2). Die erzielte Ausbeute an Produkt **198** war hier mit 88 % nach Aufreinigung über eine Kieselgelfritte zwar größer als bei dem vorangehend beschriebenen Verfahren, bietet aber auch noch Verbesserungspotential. So wurde in einem weiteren Versuch das Edukt **200** in Anlehnung an die Literatur[226]

mit Kaliumfluorid in Methanol bei Raumtemperatur umgesetzt. Das im Vergleich zu TBAF deutlich kostengünstigere Reagenz führte ohne weitere Aufreinigung mit 99 % zu einer optimalen Ausbeute an Produkt **198** (Tabelle 4.3, # 3).

Tabelle 4.3: Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Entfernung der TMS-Schutzgruppe aus **200** und **201**.



200 X: NO_2, Y: H
201 X: H, Y: NO_2

198 X: NO_2, Y: H
199 X: H, Y: NO_2

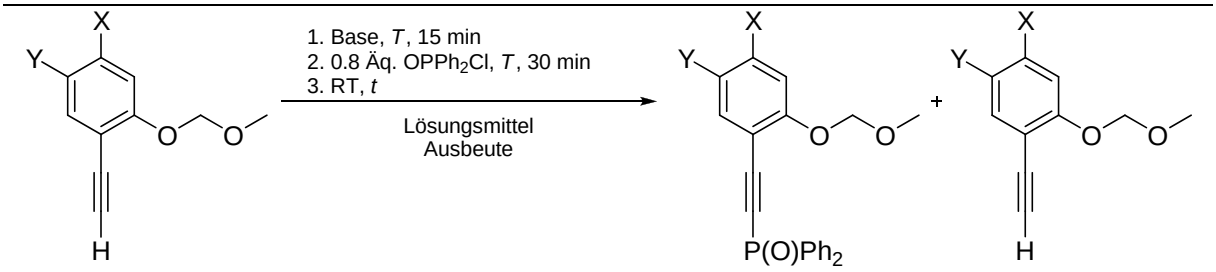
#	Edukt	Reagenzien	Lösungsmittel	*t* [h]	*T* [°C]	Reinigungsmethode	Ausbeute
1	**200**	K_2CO_3	MeOH	4	RT	Kieselgelfritte	68 % **198**
2	**200**	TBAF	THF	2.5	0°C → RT	Kieselgelfritte	88 % **198**
3	**200**	KF	MeOH	2.5	RT	-	99 % **198**
4	**201**	KF	MeOH	28	RT	Flashsäule	61 % **199**
5	**201**	KF, 18-Krone-6	THF	1.5	RT	Flashsäule	98 % **199**

Diesen optimierten Reaktionsbedingungen wurde im Anschluss das TMS-Acetylen **201** unterzogen, wobei allerdings nach Flashsäulenchromatographie das Produkt **199** lediglich mit einer unbefriedigenden Ausbeute von 61 % isoliert werden konnte (Tabelle 4.3, # 4). Zur Erhöhung der Nukleophilie der Fluoridionen durch Komplexierung der Kaliumionen wurde schließlich 18-Krone-6 in katalytischen Mengen unter ansonsten identischen Bedingungen zur Entschützung von **201** eingesetzt (Tabelle 4.3, # 5). Das Produkt **199** konnte so nach erheblich kürzerer Reaktionszeit und Flashsäulenchromatographie in sehr guter, 98%-iger Ausbeute erhalten werden.

Die Ergebnisse zur Phosphanylierung der freien Acetylene **198** und **199** sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Zunächst wurde das freie Acetylen **198** unter Literaturbedingungen[217] bei -78°C mit LDA umgesetzt (Tabelle 4.4, # 1). Anschließend wurde Chlordiphenylphosphanoxid im Unterschuss zugegeben, für 30 min bei -78°C gerührt, auf Raumtemperatur aufgetaut und nochmals über 39 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Flashsäulenchromatographie des Rohproduktes konnten im besten Fall

51 % Produkt **192** sowie 10 % Edukt **198** (bezogen auf die eingesetzte Edukt-Stoffmenge) isoliert werden. Dieses zufriedenstellende Ergebnis konnte jedoch nicht zuverlässig reproduziert werden, oft waren die Ausbeuten deutlich niedriger. Aufgrund dessen wurde nach alternativen Reaktionsbedingungen gesucht. Trotz der Erfahrungen R. G. Carters, dass ausschließlich LDA für die Deprotonierung der phosphansubstituierten Nitroacetylenverbindungen geeignet ist,[219] sollte statt der Lithiumbase LDA die Kaliumbase KHMDS getestet werden, da es sich bei der K-C-Bindung im Gegensatz zu der Li-C-Bindung um eine ionische Bindung handelt. Somit sollte die Ladungsdichte auf dem deprotonierten Acetylenkohlenstoffatom und damit dessen Nukleophilie erhöht sein. Zudem bot die Verwendung von KHMDS als Base den Vorteil, dass bei höheren Temperaturen gearbeitet werden konnte. Außerdem sollte Ether das bisher verwendete Lösungsmittel THF ersetzen, da das als Koppelprodukt entstehende Kaliumchlorid nicht in Ether löslich ist. Es sollte im Verlauf der Reaktion ausfallen und die Gitterenergie dieses Salzes insgesamt zur Triebkraft der Reaktion beitragen.

Tabelle 4.4: Phosphanylierung der freien Acetylene **198** und **199**.



198 X: NO_2, Y: H
199 X: H, Y: NO_2

192 X: NO_2, Y: H
193 X: H, Y: NO_2

198 X: NO_2, Y: H
199 X: H, Y: NO_2

#	Edukt	Base	Lösungsmittel	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute Produkt	Ausbeute reisoliertes Edukt
1	**198**	LDA	THF	-78	39	51 % **192**	10 %[a] **198**
2	**198**	KHMDS	Ether	0	39	75 % **192**	31 %[a] **198**
3	**199**	KHMDS	Ether	0	24	47 % **193**	24 %[a] **199**

[a]Bezogen auf die an Edukt eingesetzte Stoffmenge.

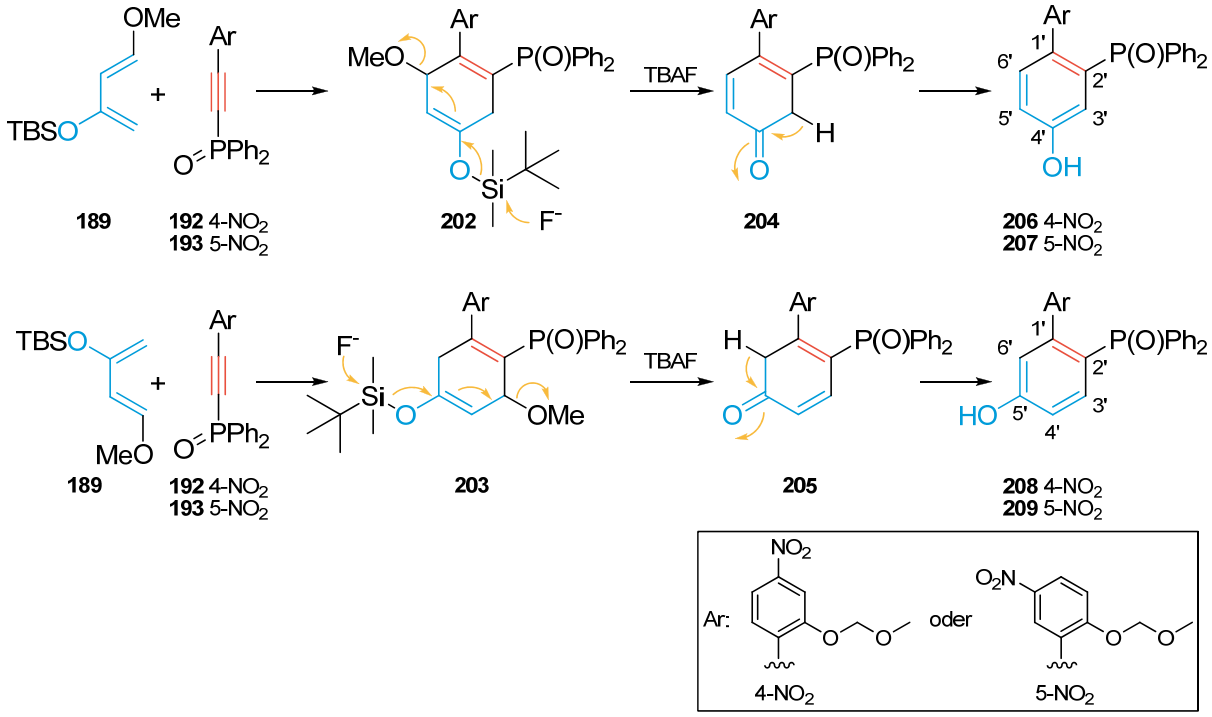
Das in Ether gelöste freie Acetylen **198** wurde bei 0°C mit einer etherischen KHMDS-Lösung versetzt und nach 15 min Rühren Chlordiphenylphosphanoxid zugegeben (Tabelle 4.4, # 2). Nach 30 min wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und weitere 39 h gerührt. Nach Flashsäulenchromatographie konnte das phosphanylierte Produkt **192** schließlich mit einer guten Ausbeute von 75 % isoliert werden und zusätzlich

31 % Edukt **198** (bezogen auf die eingesetzte Edukt-Stoffmenge) zurückgewonnen werden. Dieses positive Ergebnis steht im Widerspruch zu den Beobachtungen von R. G. Carter, der mit KHMDS lediglich Spuren der gewünschten phosphan-substituierten Acetylene erhielt.[219]

Mit Hilfe dieser optimierten Reaktionsbedingungen konnte aus dem Regioisomer **199** das entsprechende phosphanylierte Produkt **193** gewonnen werden (Tabelle 4.4, # 3). Leider blieb mit einer maximalen Ausbeute von 47 % **193** und 24 % reisoliertem Edukt **199** die Ausbeute an diesem Regioisomer jedoch immer geringer als die des phosphanylierten Acetylens **192**. Die Gründe hierfür können in der unterschiedlichen Stellung der Nitro- zu der Acetylengruppe in beiden Verbindungen liegen.

4.2.8 Aufbau des zweiten Arylrings mit Hilfe der Diels-Alder-Strategie

Bei der Umsetzung der neu synthetisierten acetylenischen Dienophile **192** und **193** mit dem TBS-Danishefsky-Dien **189** zum Aufbau des zweiten Arylrings sind je zwei regioisomere Produkte denkbar. In Schema 4.33 ist der postulierte Mechanismus für diese Reaktion dargestellt.[217, 218]

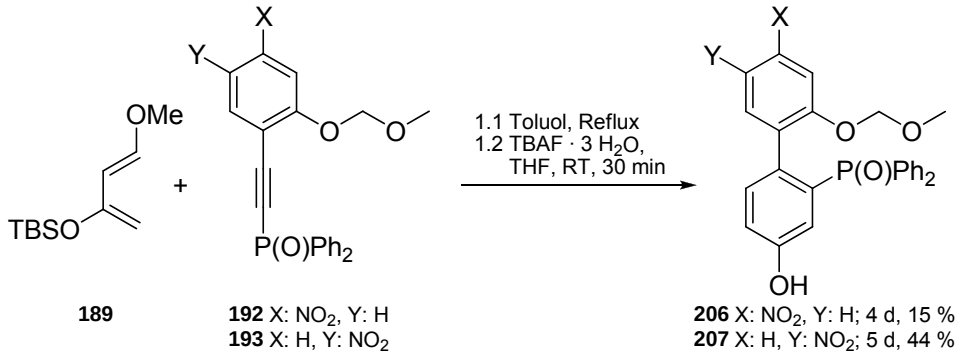


Schema 4.33: Mechanismus der Reaktion zwischen den neu synthetisierten acetylenischen Dienophilen und dem TBS-Danishefsky-Dien **189**.[217, 218]

Je nach Orientierung des Diens zum Dienophil entstehen zunächst die regioisomeren Cycloadditionsprodukte **202** oder **203**. Eingeleitet durch TBAF-Zugabe wird

anschließend jeweils die TBS-Gruppe fluoridinduziert abgespalten und Methanolat verlässt als Fluchtgruppe das Molekül, so dass die α,β-ungesättigten Ketone **204** bzw. **205** erhalten werden. Diese aromatisieren sofort durch Keto-Enol-Tautomerie zu den Produkten **206** und **207** bzw. **208** und **209**. Die Produkte unterscheiden sich jeweils durch die Position der im Molekül verbleibenden OH-Gruppe. Während sich in den Produkten **206** und **207** die OH-Gruppe in 4'-Position befindet, ist sie in den Produkten **208** und **209** in 5'-Position lokalisiert.

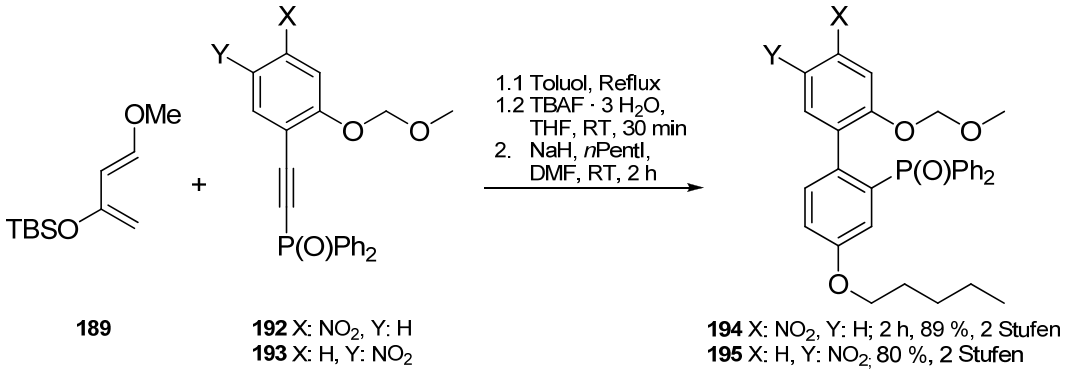
Die Diels-Alder-Reaktion zwischen den Acetylenen **192** sowie **193** und dem TBS-Danishefsky-Dien **189** wurde in Anlehnung an die Literatur[217] in abs. Toluol durchgeführt (Schema 4.34). Statt wie in der Literatur[217] in einem Druckreaktor bei 120°C zu arbeiten, wurde in einer einfachen Rückflussapparatur bis zum vollständigen Umsatz mehrere Tage zum Rückfluss erhitzt, anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und eine TBAF-Lösung in THF zugegeben, um die Aromatisierung einzuleiten. Nach flashchromatographischer Aufreinigung konnten die Biaryl-verbindungen **206** in 15%-iger Ausbeute bzw. **207** in 44%-iger Ausbeute isoliert werden.



Schema 4.34: Erfolgreiche Diels-Alder-Reaktion zwischen den Acetylenen **192** bzw. **193** und dem TBS-Danishefsky-Dien **189**.

Somit konnte der Diels-Alder-Zugang zu Biarylen erfolgreich auf die Synthese der hier beschriebenen Verbindungen übertragen werden. Zudem verliefen die Reaktionen hoch regioselektiv, weshalb jeweils ausschließlich ein Regioisomer **206** bzw. **207** gefunden wurde. Bei den phenolischen Verbindungen **206** und **207** handelt es sich um sehr polare Verbindungen, wodurch die mäßige Ausbeute nach der flashchromatographischen Aufreinigung erklärt werden kann, obwohl die NMR-spektroskopische Analyse der Rohprodukte höhere Ausbeuten erwarten ließ. Im

Folgenden wurde deshalb in Anlehnung an die Literatur[217] in einer zweistufigen Sequenz zunächst die Diels-Alder-Reaktion durchgeführt, direkt im Anschluss das Rohprodukt in DMF mit *n*-Pentyliodid in Anwesenheit von Natriumhydrid als Base bei Raumtemperatur umgesetzt und erst an dieser Stelle flashchromatographisch aufgereinigt (Schema 4.35).

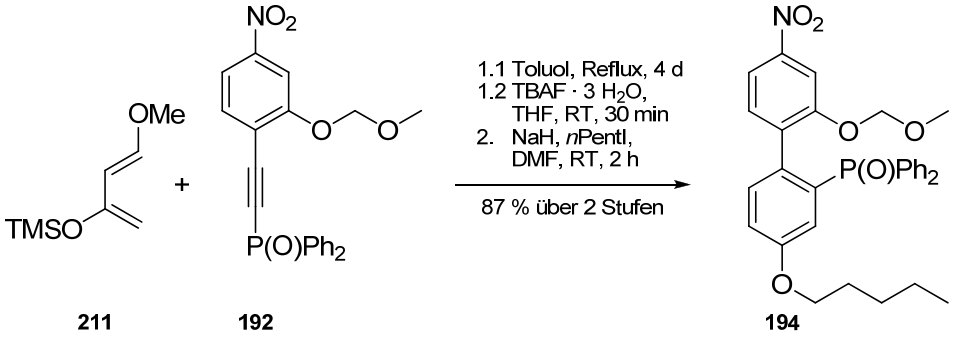


Schema 4.35: Diels-Alder-Reaktion mit direkt anschließender Pentylierung der im Molekül verbleibenden OH-Gruppe.

Durch diese Vorgehensweise wurde eine erhebliche Ausbeutesteigerung erreicht und die pentylierte Verbindung **194** mit einer sehr guten Ausbeute von 89 % bzw. **195** mit ebenfalls guter 80%-iger Ausbeute über jeweils zwei Stufen erhalten. Die pentylierten Spezies sind wesentlich unpolarer als die Phenole, was sich zum einen in ihrem Laufverhalten auf der Flashchromatographiesäule und zum anderen in ihrer besseren Löslichkeit in weniger polaren Lösungsmitteln niederschlägt.

Zur Aufklärung der Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion wurden von den pentylierten Biarylen **194** und **195** 1,1-ADEQUATE-NMR-Spektren[227] aufgenommen, mit deren Hilfe die Position der *O*-Pentylkette eindeutig verifiziert werden konnte. Die beobachtete Regioselektivität der Diels-Alder-Reaktion stimmt mit der von R. G. Carter für die Verbindung **191** beschriebenen überein (vergleiche Schema 4.29, Seite 79).[217]

Die Diels-Alder-Reaktion des Acetylens **192** mit dem TMS-Danishefsky-Dien **211** und nachfolgende Pentylierung der im Produkt verbleibenden Hydroxygruppe lieferte das Biaryl **194** in ähnlich guter 87%-iger Ausbeute über zwei Stufen (Schema 4.36).



Schema 4.36: Diels-Alder-Reaktion des TMS-Danishefsky-Diens **211** mit dem Acetylen **192** mit anschließender Pentylierung.

Ein Nachteil der vorgestellten Diels-Alder-Reaktionen mit den Danishefsky-Dienen **189** und **211** und den phosphanylierten Acetylenen **192** und **193** waren die notwendigen langen Reaktionszeiten von vier bis fünf Tagen, welche dadurch zustande kamen, dass nicht in einem Druckreaktor gearbeitet wurde. Die Durchführung der Reaktion unter Mikrowelleneinstrahlung bei 120°C führte nicht zu einer Verringerung der Reaktionszeit. Deshalb sollten reaktivere Diene auf ihre Eignung für die gewünschte Diels-Alder-Reaktion getestet werden. V. H. Rawal entwickelte Mitte der 1990er Jahre ein strukturelles Analogon zu den Danishefsky-Dienen, das inzwischen als Rawal-Dien bekannte Dimethylaminodien **212** (Abbildung 4.4).[228]

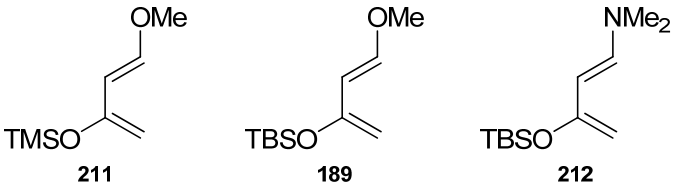
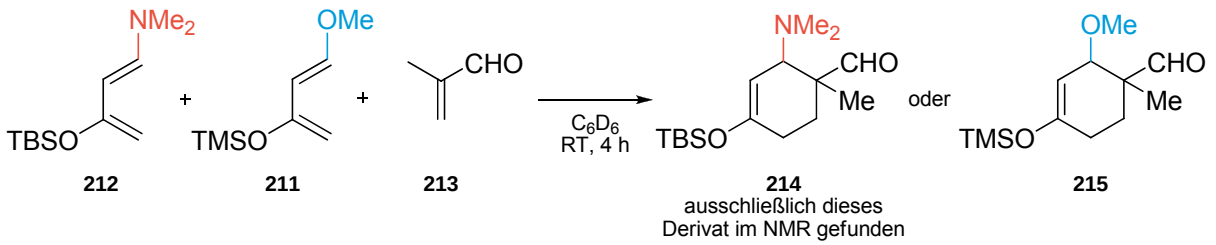


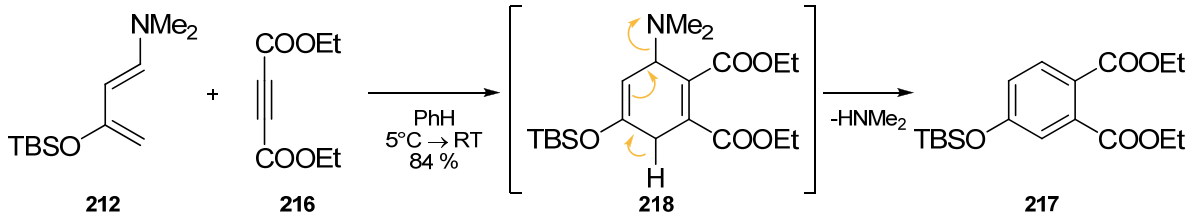
Abbildung 4.4: Strukturelle Ähnlichkeit der Danishefsky-Diene **189** und **211** mit dem Rawal-Dien **212**.

Die gegenüber dem TMS-Danishefsky-Dien **211** um ein vielfaches höhere Reaktivität des Rawal-Diens **212** wurde durch ein Konkurrenzexperiment gezeigt, in dem ein Äquivalent Methacrolein **213** mit je einem Äquivalent TMS-Danishefsky-Dien **211** und Rawal-Dien **212** gleichzeitig umgesetzt wurde (Schema 4.37).[228] Nach 4 h Reaktionszeit war das Dienophil vollständig umgesetzt und von beiden möglichen Diels-Alder-Produkten **214** und **215** konnte ausschließlich das aus der Reaktion mit dem Rawal-Dien **212** hervorgehende Addukt **214** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Damit ist das Rawal-Dien etwa 25 Mal reaktiver als das Danishefsky-Dien **211**.



Schema 4.37: Konkurrenzexperiment zur Bestimmung der relativen Reaktivität des Rawal-Diens **212** gegenüber dem TMS-Danishefsky-Dien **211**.[228]

Der erfolgreiche Einsatz des reaktiven Rawal-Diens **212** in selektiven Diels-Alder-Reaktionen ist vielfach beschrieben worden,[228-234] von R. G. Carter wurde es für den Diels-Alder-Zugang zu Biarylen indes noch nicht eingesetzt.[216-223] Die prinzipielle Fähigkeit zur Reaktion mit einem Acetylen als Dienophil ist literaturbekannt[228, 235] und wird an dem in Schema 4.38 aufgeführten Beispiel deutlich. Die Umsetzung mit Diethylacetylendicarboxylat **216** in Benzol lieferte den Aromaten **217** in 84%-iger Ausbeute.[228]

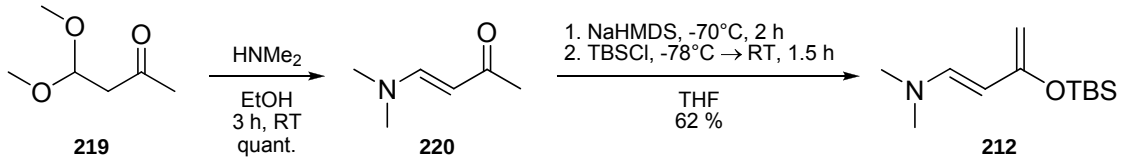


Schema 4.38: Reaktion des Rawal-Diens **212** mit einem Acetylen.[228]

Bei der NMe_2Gruppe handelt es sich also wie bei der Methoxygruppe in den Danishefsky-Dienen offensichtlich um eine gute Abgangsgruppe zur Aromatisierung des zunächst entstehenden Cyclohexadiens **218**. Aufgrund der höheren Reaktivität des Rawal-Diens **212** und des viel versprechenden Verhaltens in Reaktionen mit Acetylenen zum Aufbau von Benzolderivaten sollte es auch für die Synthese der in dieser Arbeit geplanten Biarylverbindungen eingesetzt werden. Da es im Gegensatz zu den Danishefsky-Dienen **189** und **211** zu Beginn der Arbeiten nicht kommerziell erhältlich war, musste es hierzu zunächst synthetisiert werden.

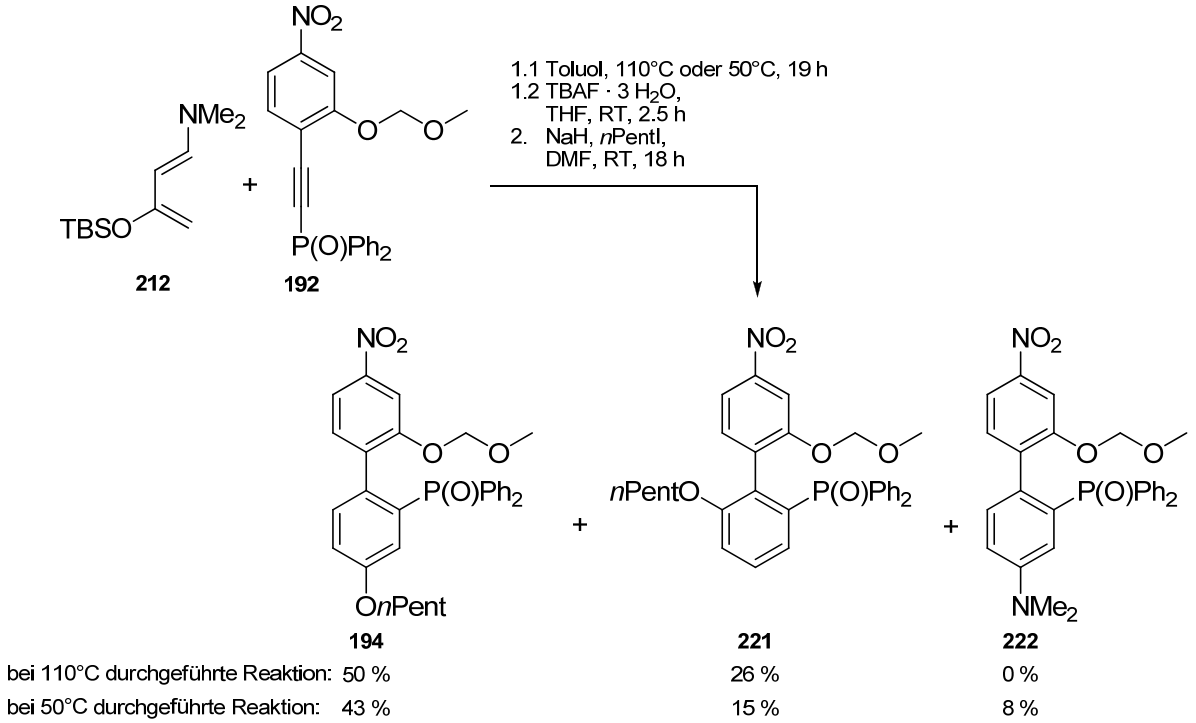
Nach einer Literaturvorschrift[236] wurde Acetylacetaldehyddimethylacetal **219** quantitativ mit Dimethylamin in Ethanol bei Raumtemperatur zu 4-(Dimethylamino)-3-buten-2-on **220** umgesetzt (Schema 4.39). Anschließend wurde das destillativ aufgereinigte Produkt **220** in THF bei -70°C mit NaHMDS deprotoniert und das resultierende Enolat bei -78°C mit TBS-Chlorid abgefangen. Statt der in der

Literaturvorschrift[236] vorgesehenen Entfernung des entstandenen Kochsalzes durch Filtration über Celite wurde dieses durch Zentrifugation und Abdekantieren von der überstehenden Lösung entfernt. Nach abschließender destillativer Aufreinigung konnte das Rawal-Dien **212** in 62%-iger Ausbeute (Lit.[236] 90 %) erhalten werden.



Schema 4.39: Zweistufige Synthese des Rawal-Diens **212**.

Die Reaktion des phosphansubstituierten Acetylens **192** mit dem Rawal-Dien **212** wurde ebenfalls in abs. Toluol durchgeführt, wobei zu vollständigem Umsatz lediglich 19 h Erhitzen zum Rückfluss nötig waren (Schema 4.40). Somit konnte gegenüber den Reaktionen mit den Danishefsky-Dienen **189** und **211**eine erhebliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden (vergleiche Schema 4.35 und Schema 4.36).

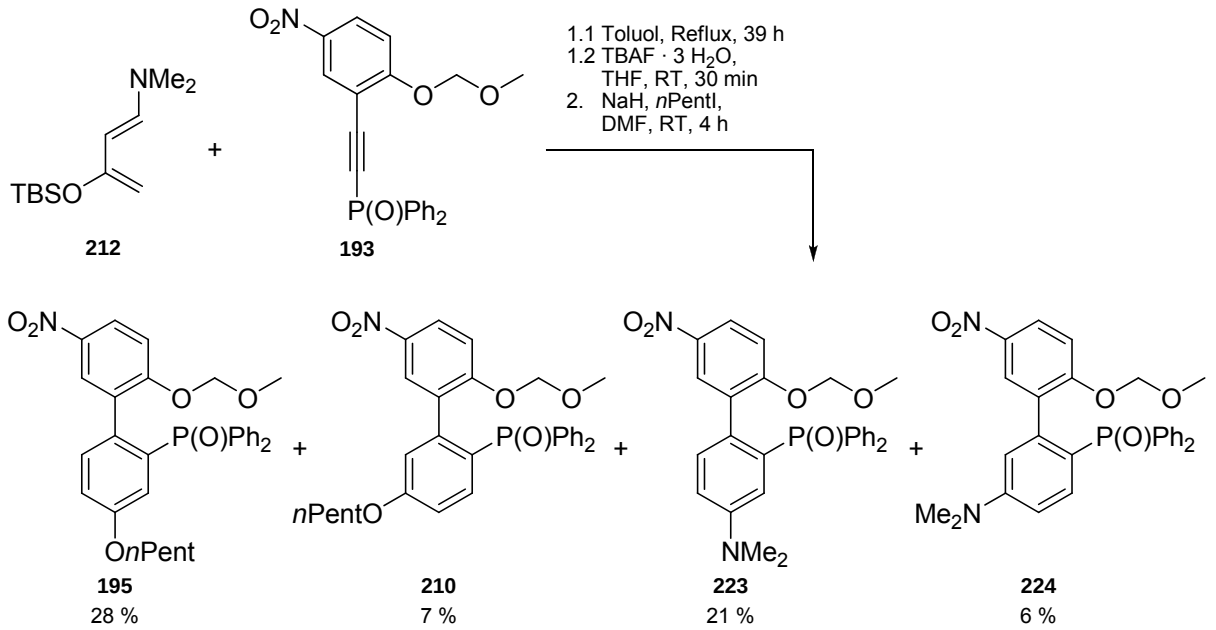


Schema 4.40: Produktspektrum der Reaktion des phosphansubstituierten Acetylens **192** mit dem Rawal-Dien **212** und der anschließenden Pentylierung.

Durch Zugabe von TBAF wurde die Aromatisierung eingeleitet und nach Extraktion direkt pentyliert. Durch flashchromatographische Trennung des Rohproduktes wurde

diesmal jedoch neben 50 % des erwarteten Produkts **194** dessen Regioisomer **221** (26 %) isoliert. In einem bei 50°C durchgeführten Versuch wurden zudem 8 % der Dimethylaminoverbindung **222** isoliert. Die Position der *O*-Pentylgruppe in **221** konnte durch 1,1-ADEQUATE-Spektren eindeutig bestimmt werden. Da von der Aminoverbindung **222** lediglich 20 mg vorlagen, konnte kein 1,1-ADEQUATE-Spektrum dieses Produktes aufgenommen werden, weshalb die Position der NMe_2-Gruppe durch ein HMBC-Spektrum plausibel gemacht werden musste.

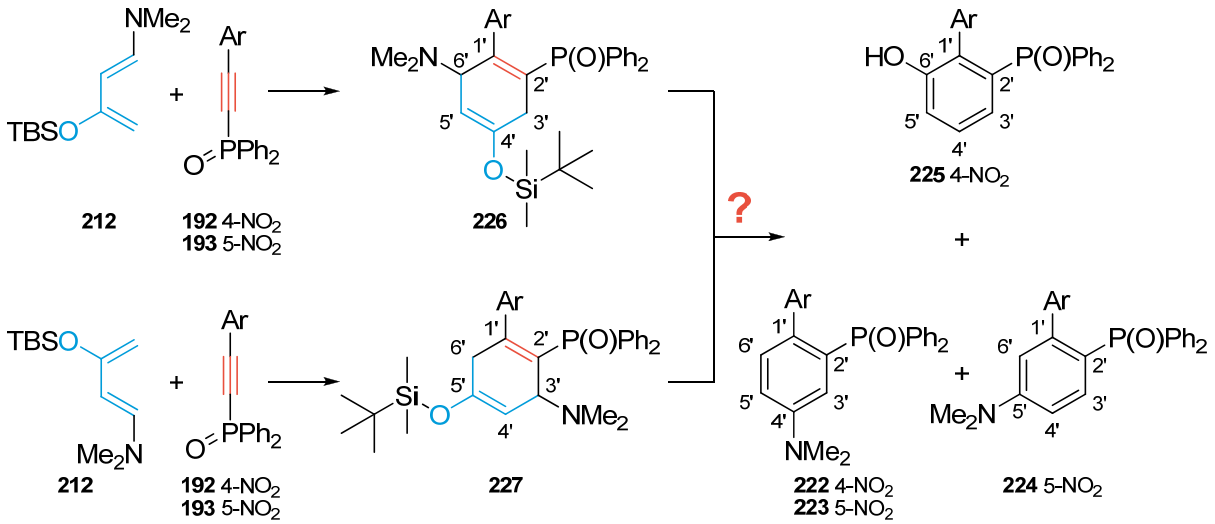
Die Reaktion zwischen dem phosphanylierten Acetylen **193** mit dem Rawal-Dien **212** war nach 39 h Erhitzen zum Rückfluss in Toluol beendet und damit ebenfalls deutlich schneller als die Reaktion mit dem Danishefsky-Dien **189** (5 d, vergleiche Schema 4.41). Nach Aromatisierung und Pentylierung wurde das Rohprodukt flashchromatographisch getrennt, wodurch vier verschiedene Biarylprodukte isoliert wurden. Neben 28 % des bereits bekannten pentylierten Produkts **195** wurden 7 % des Regioisomers **210** sowie 21 % der Dimethylaminoverbindung **223** und 6 % des Dimethylaminoregioisomers **224** erhalten. Die Regiochemie aller Produkte konnte durch die Aufnahme von 1,1-ADEQUATE-Spektren zweifelsfrei aufgeklärt werden.



Schema 4.41: Produktspektrum der Reaktion des phosphansubstituierten Acetylens **193** mit dem Rawal-Dien **212** und der anschließenden Pentylierung.

Die neben den schon aus den Synthesen mit den Danishefsky-Dienen bekannten Produkten **194** und **195** mit der *O*-Pentylkette in 4'-Position entstandenen neuen Biarylverbindungen stehen mit Ausnahme der pentylierten Spezies **210**, bei der die

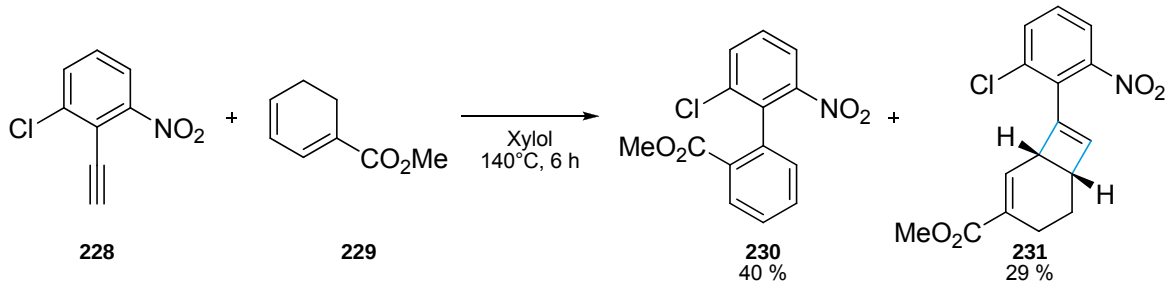
O-Pentylkette in 5'-Position lokalisiert ist, im Widerspruch zu dem in Schema 4.33 postulierten Mechanismus einer [4+2]-Cycloaddition (Schema 4.42).



Schema 4.42: [4+2]-Cycloaddition des Rawal-Diens **212** mit den phosphansubstituierten Acetylenen **192** und **193** und aus den Intermediaten **226** sowie **227** nicht erklärbare Folgeprodukte.

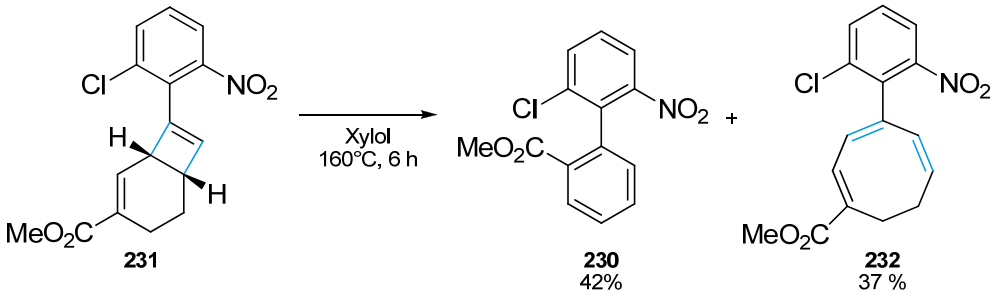
Die Lage der OH-Gruppe in 6'-Position in dem Biaryl **225** ist nicht mit einer einfachen [4+2]-Cycloaddition erklärbar. In den Produkten **222**, **223** und **224** ist offensichtlich die NMe_2-Gruppe aus dem Rawal-Dien **212** im Molekül verblieben, obwohl in dem Literaturbeispiel in Schema 4.38 die NMe_2-Gruppe das Molekül verlässt, während *O*TBS im Produkt verbleibt. Zudem sollte sich die NMe_2-Gruppe nach einer [4+2]-Cycloaddition in 3'- (siehe Cyclohexadien **226** in Schema 4.42) oder 6'-Position (siehe Cyclohexadien **227** in Schema 4.42) befinden und nicht wie gefunden in 4'- bzw. 5'-Position.

Bei der literaturbeschriebenen Reaktion zwischen dem nitrophenylsubstituierten Acetylen **228** mit dem elektronenarmen Dien **229** wurden neben 40 % des erwarteten biarylischen Produkts **230** 29 % des aus einer formalen [2+2]-Cycloaddition hervorgegangenen Cyclobutenderivats **231** gefunden (Schema 4.43).[222] Die Struktur des Cyclobutenderivats **231** konnte durch eine Röntgenstruktur verifiziert werden. Außerdem wurden analoge Produkte bei der Reaktion des cyclischen Diens **229** mit anderen Acetylenen ebenfalls nachgewiesen.



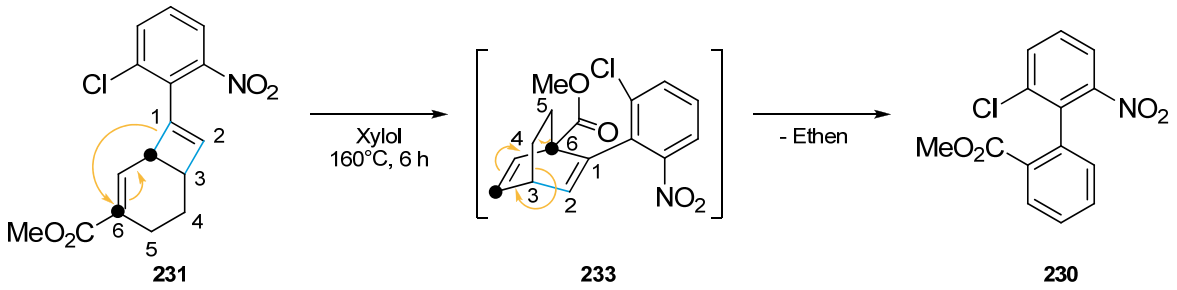
Schema 4.43: Literaturbeispiel für ein formales [2+2]-Cycloadditionsprodukt **231** bei der Reaktion des Acetylens **228** mit dem elektronenarmen Dien **229**.[222]

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionspfades über das Cyclobuten **231** untersuchte R. G. Carter die Thermolyse dieses Produktes. Durch Erhitzen in Xylol auf 160°C über 6 h erhielt er ein Gemisch aus dem bereits bekannten Biaryl **230** und dem Cyclooctatrien **232** (Schema 4.44).[222]



Schema 4.44: Weiterreaktion des Cyclobutenderivats **231** zu dem Biaryl **230** sowie dem Cyclooctatrien **232** bei erhöhter Temperatur.[222]

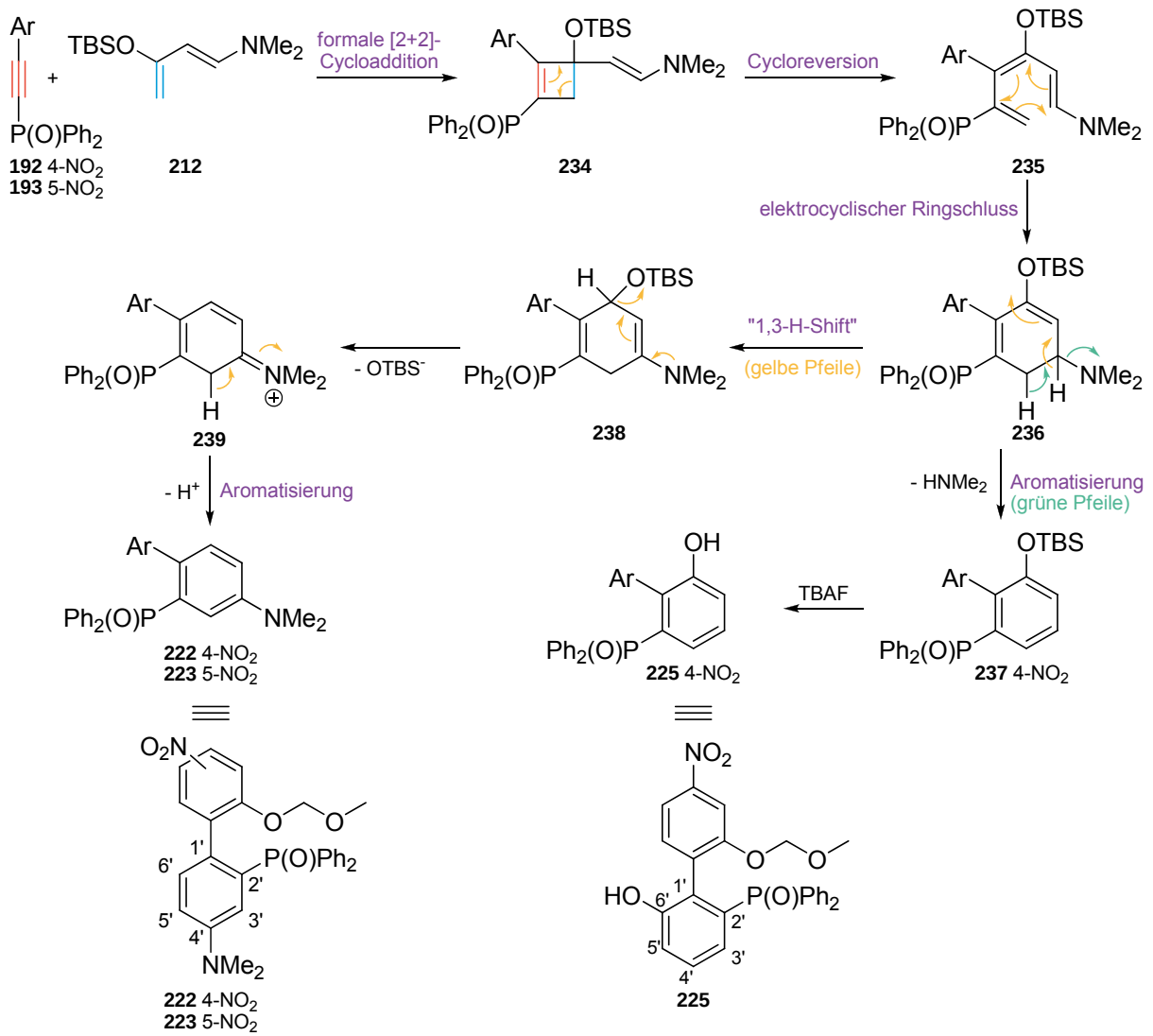
Dass die Reaktion des Cyclobutenderivats **231** zu dem Biaryl **230** nicht über eine Retro-[2+2]-Cycloaddition mit Rekombination zu einem [2.2.2]-Bicyclus und abschließender [4+2]-Cycloreversion verläuft, wurde durch ein Konkurrenzexperiment nachgewiesen. Das Cyclobutenderivat **231** wurde dazu in Anwesenheit eines zweifach sauerstoffsubstituierten Cyclohexadiens unter ansonsten identischen Bedingungen auf 160°C erhitzt, wobei wieder die gleiche Produktverteilung wie in Schema 4.44 gefunden wurde. Das zweite Dien lag unverändert vor. Somit waren zwischenzeitlich nicht zwei Diene im Reaktionsgemisch vorhanden, weshalb die Abreaktion des Cyclobutenderivats **231** zu dem Biaryl **230** nicht über eine [2+2]-Cycloreversion ablaufen kann. Alternativ wird ein thermischer [1,3]-Kohlenstoffshift zu dem Bicyclus **233** diskutiert,[237] aus dem durch [4+2]-Cycloreversion das Biaryl **230** resultiert (Schema 4.45).



Schema 4.45: Postulierter Mechanismus für die Abreaktion des Cyclobutenderivats **231** zu dem Biaryl **230**.[222]

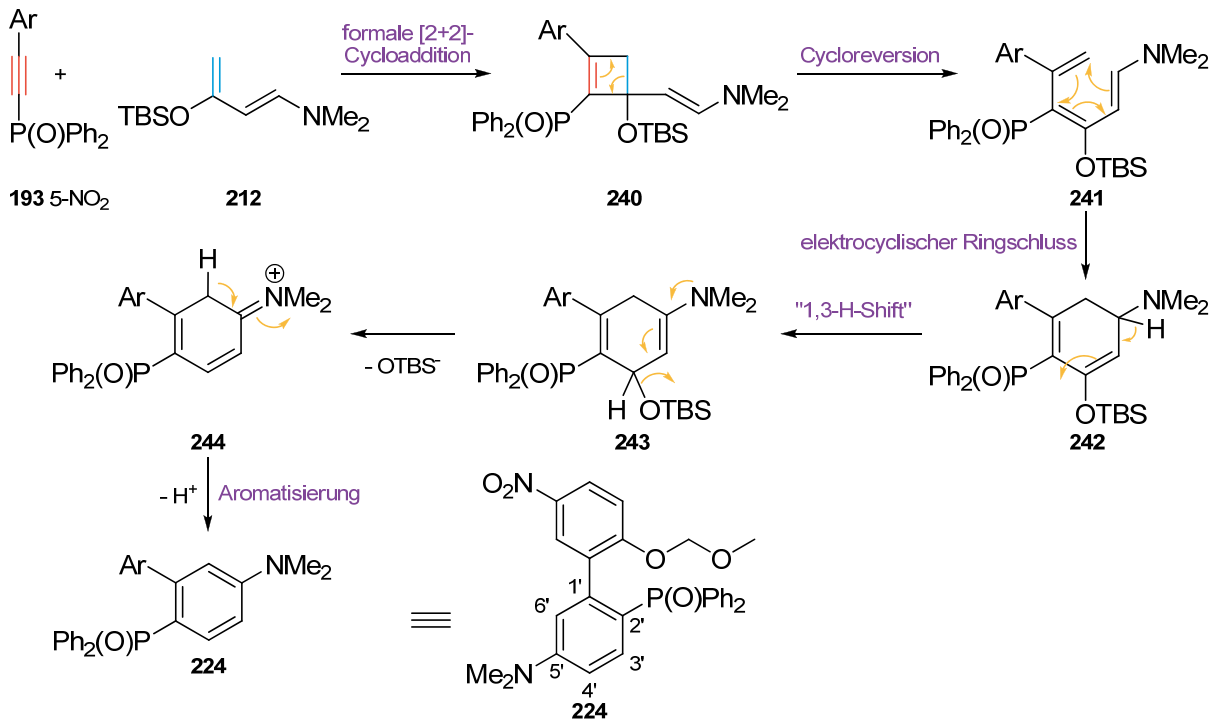
Die beschriebenen Ergebnisse von R. G. Carter[220, 222] dienten als Anregung zur Aufstellung eines möglichen Mechanismus zur Bildung der unerwarteten Reaktionsprodukte bei der Umsetzung der phosphansubstituierten Acetylene **192** und **193** mit dem Rawal-Dien **212**. In Schema 4.46 sind mögliche Mechanismen für die Bildung des 6'-OH-Derivats **225** sowie der 4'-NMe_2-Derivate **222** und **223** dargestellt. Wenn die blau markierte elektronenreichere Doppelbindung des Rawal-Diens **212** in einer formalen [2+2]-Cycloaddition mit dem Acetylen **192** unter Bildung des Cyclobutenderivats **234** reagierte, könnte anschließend eine Cycloreversion zu dem offenkettigen Trien **235** stattfinden, welches in einem elektrocyclischen Ringschluss zu dem Cyclohexadien **236** abreagieren würde. Durch Abspaltung von Dimethylamin träte Aromatisierung zu dem Biaryl **237** ein, aus dem schließlich durch TBAF-eingeleitete Entschützung das 6'-OH-Biaryl **225** hervorgehen könnte.

Um die Bildung der 4'-NMe_2-Derivate **222** und **223** zu erklären, muss die *O*TBS-Gruppe vor der NMe_2-Gruppe das Molekül verlassen. Dazu müsste ein formaler 1,3-H-Shift von dem Dien **236** zu dem Cyclohexadien **238** stattfinden. Aus diesem könnte dann $^{-}$*O*TBS abgespalten werden und das dadurch erhaltene Produkt **239** durch Protonenabspaltung zu den Produkten **222** bzw. **223** aromatisieren.



Schema 4.46: Mögliche Mechanismen für die Entstehung des 6'-OH-Derivats **225** sowie der 4'-NMe_2-Derivate **222** und **223**.

In Schema 4.47 ist ein analoger möglicher Mechanismus für die Entstehung des 5'-NMe_2-Derivats **224** dargestellt. Zunächst müsste das Rawal-Dien **212** mit der blau markierten elektronenreichsten Doppelbindung mit dem Acetylen **193** in einer formalen [2+2]-Cycloaddition in entgegengesetzter Orientierung reagieren als bisher. Daraus ginge das Cyclobutenderivat **240** hervor, welches in einer Cycloreversion zu dem offenkettigen Trien **241** reagieren könnte. Durch einen elektrocyclischen Ringschluss käme es zur Bildung des Cyclohexadiens **242**, welches analog zu dem Mechanismus in Schema 4.46 einen formalen 1,3-H-Shift erfahren müsste, so dass das Cyclohexadien **243** entstünde, welches zunächst $^{-}$*O*TBS abspalten und das Cyclohexadien **244** unter Protonenabspaltung zu dem 5'-NMe_2-Biaryl **224** abreagieren könnte.



Schema 4.47: Möglicher Mechanismus für die Entstehung des 5′-NMe_2-Biaryls **224**.

Der postulierte Auftaktschritt aller vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen beinhaltet eine formale [2+2]-Cycloaddition. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass es sich dabei höchstwahrscheinlich nicht um eine konzertierte [2+2]-Cycloaddition handelt, da für einen thermisch erlaubten $[2\pi_s+2\pi_a]$-Prozess keine sinnvollen Übergangszustände gefunden werden konnten.[238] Somit handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um einen ionischen Prozess, der durch den elektronisch stark unterschiedlichen Charakter der elektronenreichen Dienkomponente und des elektronenarmen Dienophils zusätzlich plausibel wird. In Abbildung 4.5 sind mesomere Grenzstrukturen der Acetylene **192** und **193** sowie des Rawal-Diens **212** dargestellt, um deren elektronische Eigenschaften zu verdeutlichen.

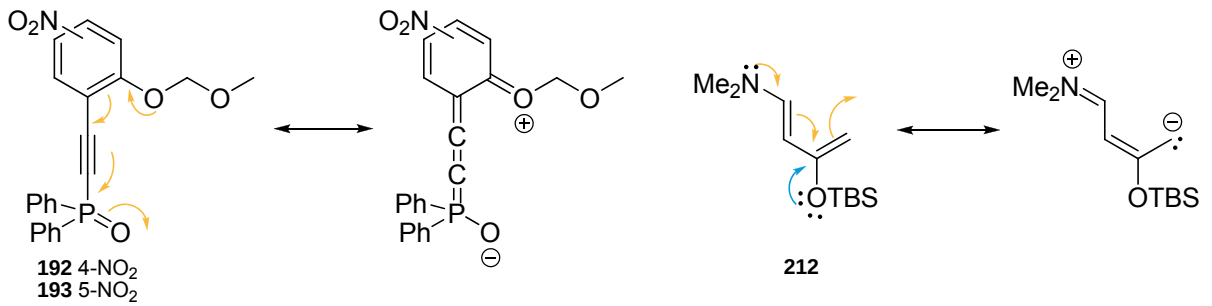
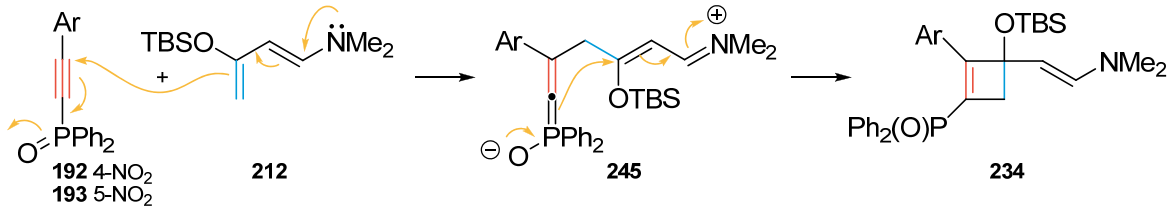


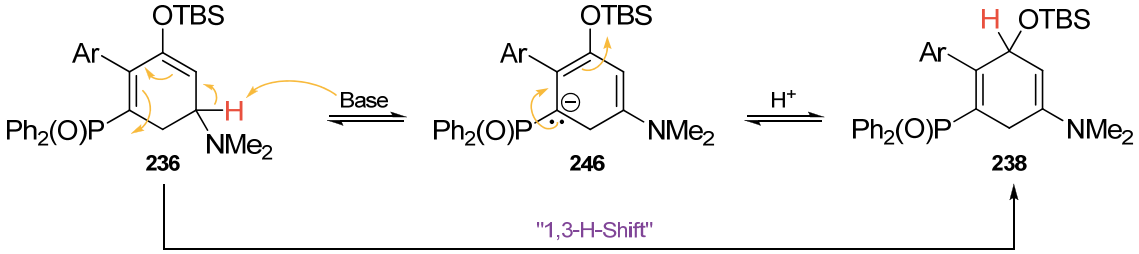
Abbildung 4.5: Mesomere Grenzstrukturen der Acetylene **192** und **193** sowie des Rawal-Diens **212** zur Verdeutlichung der elektronischen Eigenschaften dieser Edukte.

In Schema 4.48 ist ein möglicher ionischer Mechanismus dargestellt, der zu den formalen [2+2]-Cycloadditionsprodukten **234** führt. Zunächst greift die elektronenreichere blau markierte Doppelbindung des Rawal-Diens **212** den elektrophilsten Kohlenstoff der Dreifachbindung des Acetylens **192** bzw. **193** an. Dadurch entsteht das offenkettige Zwitterion **245**, welches schließlich zu den Cyclobutenderivaten **234** cyclisieren kann.



Schema 4.48: Möglicher ionischer Mechanismus des Auftaktschrittes der postulierten Mechanismen zur Entstehung der unerwarteten Reaktionsprodukte.

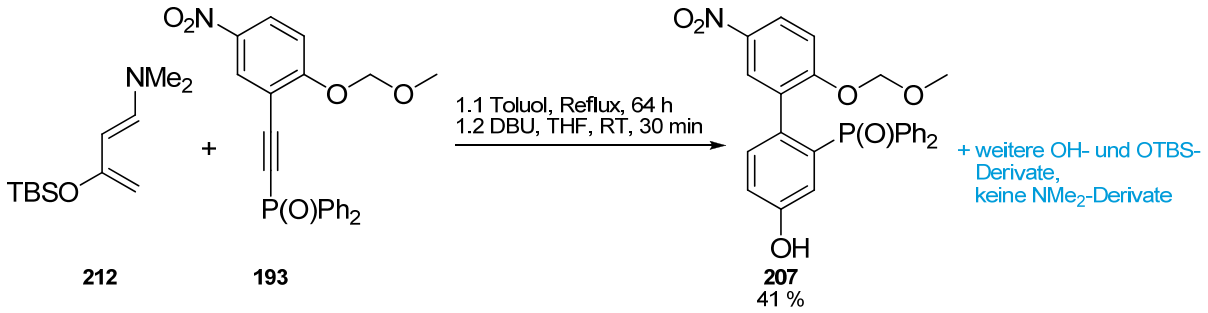
Die formalen 1,3-H-Shifts sind eher als Protonenwanderungen zu deuten, wobei F^- als Base auftritt. Gegebenenfalls wird so die Abreaktion der Diene **236** bzw. **242** erst durch die TBAF-Zugabe eingeleitet. Die Fluoridionen könnten sowohl die Entschützung der *O*TBS-Gruppe einleiten, als auch in der Funktion einer Base den formalen 1,3-H-Shift ermöglichen (Schema 4.49).



Schema 4.49: Formaler 1,3-H-Shift mit Hilfe einer Base.

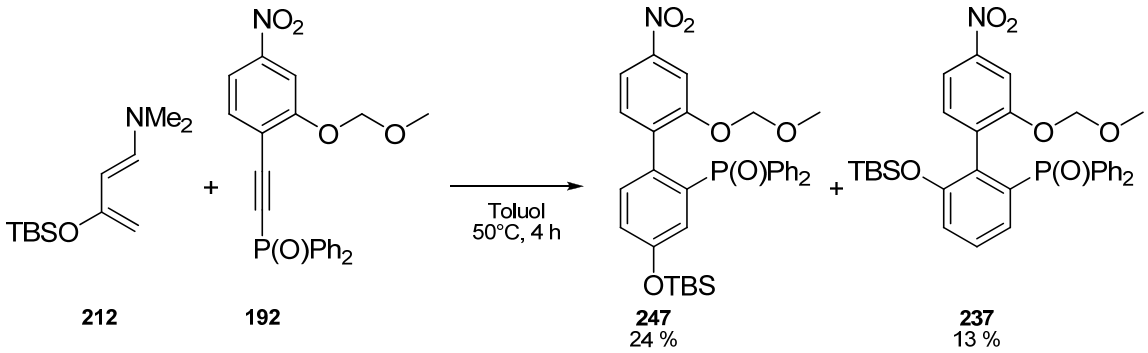
Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde das phosphanfunktionalisierte Acetylen **193** mit dem Rawal-Dien **212** umgesetzt und nach vollständigem Umsatz der Edukte nicht TBAF sondern DBU als nicht „silaphile“ sperrige Base zugegeben (Schema 4.50). Es sollte überprüft werden, ob der Anteil der NMe_2-Derivate an den Produkten dieser Reaktion durch diese Vorgehensweise erhöht werden kann. Jedoch wurde bei diesem Versuch nach Flashchromatographie als Hauptprodukt das 4’-OH-Derivat **207** sowie in geringeren Mengen *O*TBS- und weitere OH-Derivate erhalten, welche jedoch als

Mischfraktionen anfielen. Durch Massenspektrometrie konnte gezeigt werden, dass keine NMe_2-substituierten Derivate gebildet worden waren.



Schema 4.50: Reaktion des Acetylens **193** mit dem Rawal-Dien **212** und DBU- statt TBAF-Zugabe nach vollständigem Umsatz des Acetylens.

Dieser Befund ist überraschend, da nicht klar ist, wodurch die TBS-Schutzgruppe abgespalten wurde. Zudem wurden keine NMe_2-Derivate erhalten, so dass die Erforderlichkeit der Base zur Aromatisierung in Zweifel gezogen werden muss. Diese Beobachtung wird durch ein Experiment gestützt, bei dem direkt nach vollständigem Umsatz der Reaktion zwischen dem Acetylen **192** und dem Rawal-Dien **212** ohne Zugabe einer Base flashchromatographisch aufgetrennt wurde. Dabei wurden ausschließlich die aromatischen *O*TBS-Derivate **247** in 24%-iger und **237** in 13%-iger Ausbeute erhalten (Schema 4.51).



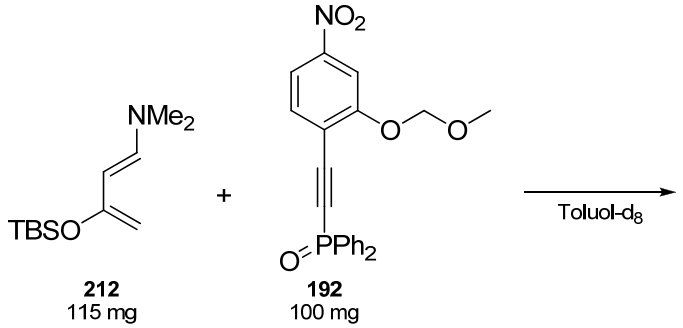
Schema 4.51: Reaktion zwischen dem Rawal-Dien **212** und dem Acetylen **192** ohne Basenzugabe nach vollständigem Umsatz des Acetylens.

Die relativ geringen Ausbeuten ergaben sich gegebenenfalls aufgrund der geringen Ansatzgröße von lediglich 0.25 mmol des Acetylens **192**. Außerdem war die Reaktion bereits nach 4 h bei 50°C beendet, was darauf zurückgeführt wurde, dass die Reaktionsmischung viel konzentrierter war als gewöhnlich (NMR-Versuch, siehe Kapitel 4.2.9).

4.2.9 NMR-Untersuchungen der Reaktionen mit dem Rawal-Dien

Zur weiterführenden Untersuchung der unerwarteten Produktbildung bei den Reaktionen mit dem Rawal-Dien **212** wurde dessen Umsetzung mit dem phosphan-substituierten Acetylen **192** zeitaufgelöst NMR-spektroskopisch verfolgt. Dazu wurde zunächst überprüft, dass auch bei 50°C eine ausreichend schnelle Reaktion stattfindet (siehe Schema 4.40), da die Beobachtung einer Reaktion bei 110°C mit den im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Geräten im NMR-Spektrometer nicht möglich gewesen wäre.

Für die NMR-Untersuchungen wurde jeweils das Acetylen **192** in Toluol-d_8 gelöst, eine Kapillare mit 85%-iger Phosphorsäure hinzugefügt und erste NMR-Spektren bei Raumtemperatur und bei 50°C aufgenommen. Anschließend wurde zu der Probe das Rawal-Dien **212** gegeben und bis zum Ende der Reaktion im Abstand von 15 min jeweils ein ^{1}H- und ein ^{31}P-NMR-Spektrum aufgenommen (Schema 4.52).



Schema 4.52: Untersuchung der Reaktion des Acetylens **192** mit dem Rawal-Dien **212** durch NMR-Spektroskopie.

In Abbildung 4.6 sind die zeitlich aufgelösten ^{31}P-NMR-Spektren über einen Zeitraum von zwei Stunden dargestellt. Alle Spektren sind auf das gelb eingefärbte Signal der Phosphorsäure bei 0 ppm kalibriert. Bei 5.3 ppm findet sich das blau eingefärbte Signal des Edukts **192**, dessen Verbrauch anhand der Intensitätsabnahme seines Signals beobachtet werden kann. (Vollständiger Umsatz des Edukts **192** war erst nach mehreren Tagen erreicht.) Parallel dazu kann die Bildung mehrerer neuer Produkte beobachtet werden, deren Signale im Bereich zwischen etwa 21 ppm und 26 ppm liegen.

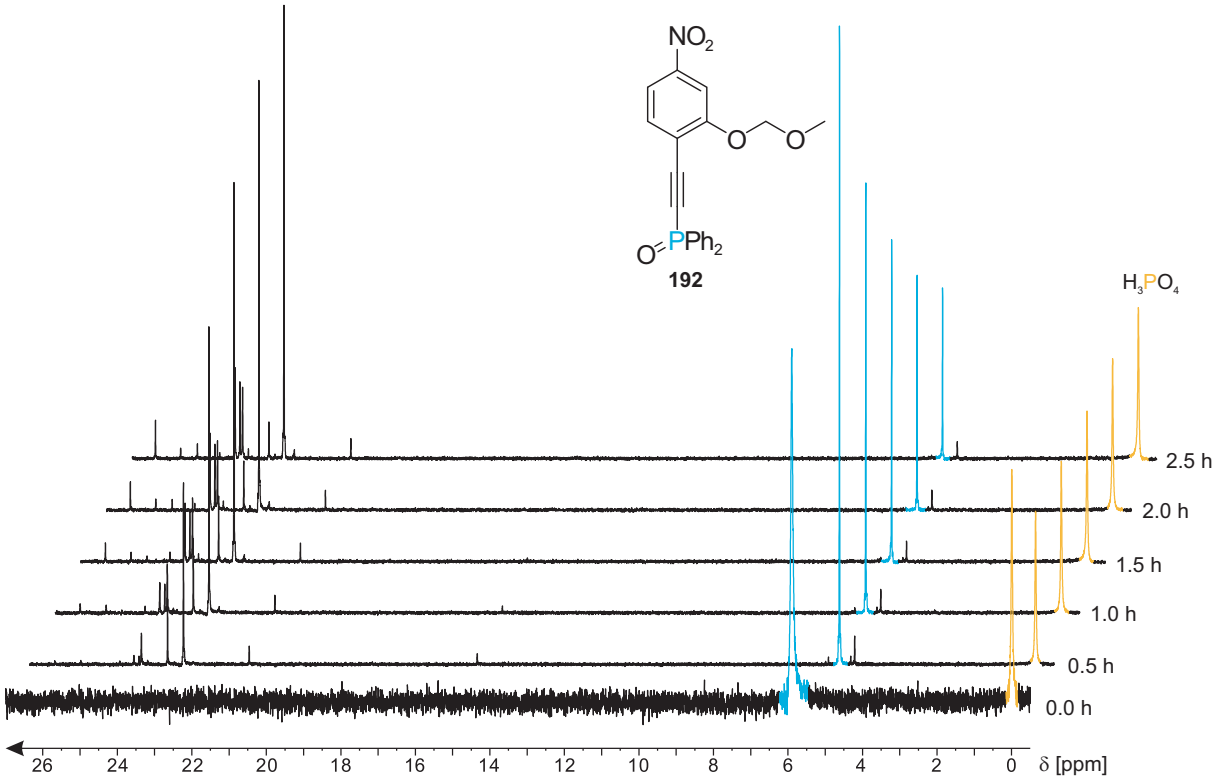


Abbildung 4.6: ^{31}P-NMR-Spektren der Reaktion des Acetylens **192** (100 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äq.) mit dem Rawal-Dien **212** (115 mg, 0.50 mmol, 2.0 Äq.) in Toluol-d_8 (50°C, 500 MHz). Das Spektrum bei 0.0 h wurde mit weniger Scans aufgenommen, weshalb es ein schlechteres Signal/Rauschen-Verhältnis besitzt und die Intensität nicht mit den übrigen Spektren vergleichbar ist.

Zusätzlich zu den 1D-NMR-Spektren wurden diverse zweidimensionale NMR-Spektren der Reaktionsmischung aufgenommen, um weitere Hinweise auf Zwischenprodukte zu erhalten. So konnten in einem editierten HSQC-Spektrum (DEPT-HSQC) vier CH_2-Gruppen bei 2.5 ppm bis 3.0 ppm identifiziert werden, welche Kopplungen zu Kohlenstoffatomen im Bereich von 26 ppm bis 35 ppm aufwiesen. Außerdem koppeln sie jeweils im ^{1}H-^{31}P-HMBC-Spektrum zu einem ^{31}P-Atom. Zusätzlich weisen diese Methylenprotonen im HMBC-Spektrum Kopplung zu vermutlich quartären Kohlenstoffatomen im Bereich von ca. 150 ppm auf. Diese Signale lassen auf ein vinylisches Strukturfragment schließen (Abbildung 4.7). Allerdings konnten keine Cyclobutenstrukturen nachgewiesen werden.

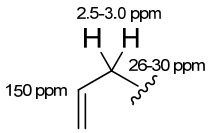


Abbildung 4.7: Aus den 2D-NMR-Spektren postuliertes vinylisches Strukturfragment.

Das Hauptprodukt mit einer ^{31}P-Verschiebung von 23.0 ppm weist zudem Kopplungen zu Protonen-Signalen bei 4.2 ppm und 5.1 ppm im ^{1}H-^{31}P-HMBC auf. Die Nebenprodukte zeigen allerdings ebenfalls Kopplungen zu Protonen-Signalen bei 5.1 ppm im ^{1}H-^{31}P-HMBC. Durch Aufnahme eines auf $^{1}J_{P,C} \approx 100$ Hz[239] optimierten ^{31}P-^{13}C-HMQC-Spektrums konnte gezeigt werden, dass die direkt an Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome Signale bei einer Verschiebung von etwa 130 ppm besitzen. In diesem Bereich des Spektrums liegen aber ohnehin sehr viele Signale, zum Beispiel auch die der Phenylringe.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die NMR-Probe flashchromatographisch aufgereinigt. Dabei wurden wie bereits beschrieben das 4'-*O*TBS-Derivat **247** sowie das 5'-*O*TBS-Derivat **237** erhalten (siehe Schema 4.51, Seite 97). Da deren ^{31}P-Signale noch nicht im Spektrum der Rohmischung zu sehen waren, wurde vermutet, dass durch das etwas saure Kieselgel die Aromatisierung zu den Endprodukten eingeleitet werden könnte. Um diesen Vorgang NMR-spektroskopisch zu verfolgen, wurde in einem Versuch nach vollständigem Umsatz des Acetylens **192** TFA zu der Reaktionsmischung gegeben. Dabei wurde allerdings ein genereller Tieffeldshift der Spektren sowie eine Linienverbreiterung beobachtet. Zudem wiesen die chemischen Verschiebungen eine starke Temperaturabhängigkeit auf, je nach Temperatur veränderte sich sogar die Reihenfolge der Signale. Somit konnte aufgrund dieses Experimentes keine Aussage über die Entstehung der *O*TBS-Spezies getroffen werden.

Weitere Zuordnungen konnten mit Hilfe der aufgenommenen Spektren leider nicht erfolgen, da es sich bei den Proben um Gemische offensichtlich vieler sehr ähnlicher Produkte handelte und damit die Spektren sehr komplex und nicht eindeutig auszuwerten waren. Um weitere NMR-Untersuchungen dieser Reaktion durchführen zu können, müssten beispielsweise ^{13}C-markierte Edukte zum Einsatz kommen, deren Synthese allerdings sehr aufwendig ist, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wurde.

4.2.10 Eingeschränkte Rotation um die Biarylachse

Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der neu synthetisierten Biarylmoleküle fiel auf, dass für die Methylenprotonen in der MOM-Schutzgruppe pro Proton ein Dublett mit teils ausgeprägtem Dacheffekt erhalten wurde (AB-System). Zudem wurden zwei Signalsätze für die beiden Phenylgruppen am Phosphor erhalten. Als Beispiel für diese Beobachtungen ist in Abbildung 4.8 das ^{1}H-NMR-Spektrum der Nitroverbindung **194** dargestellt. Die Signale der Methylengruppe bei ca. 4.8 ppm sind blau eingefärbt und nochmals vergrößert abgebildet, während die Signale der Phenylgruppen rot eingefärbt sind.

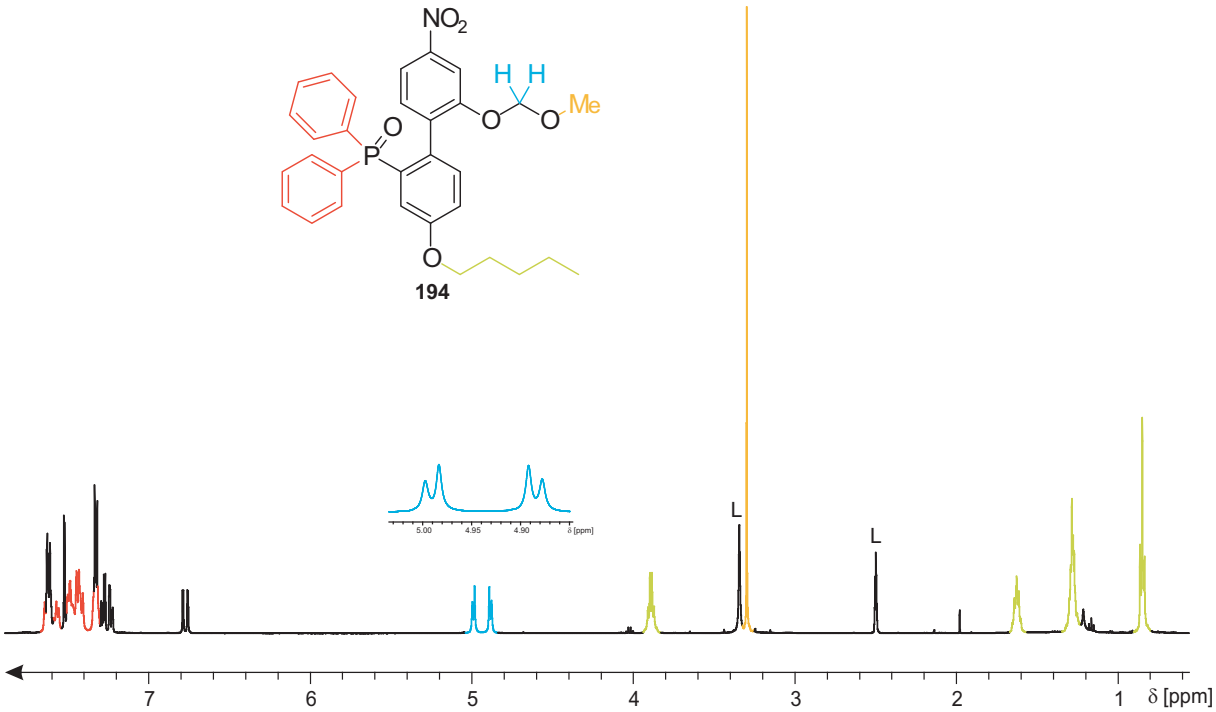


Abbildung 4.8: ^{1}H-NMR-Spektrum der Nitroverbindung **194** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K; L: Lösungsmittelsignale; die zu den jeweiligen Molekülgruppen gehörenden Signale sind in der entsprechenden Farbe markiert).

Diese Beobachtungen können dadurch erklärt werden, dass sowohl die Protonen der MOM-Methylengruppe als auch die Phenylringe aufgrund eingeschränkter Rotation um die Biarylachse untereinander jeweils diastereotop sind (Abbildung 4.9). Bei freier Rotierbarkeit um die Biarylachse sollte nur ein Signalsatz für die Phenylringe sowie ein Singulett für die MOM-Methylengruppe auftreten, da die chemische Umgebung für beide MOM-Methylenprotonen sowie für beide Phenylringe im zeitlichen Mittel jeweils identisch wäre.

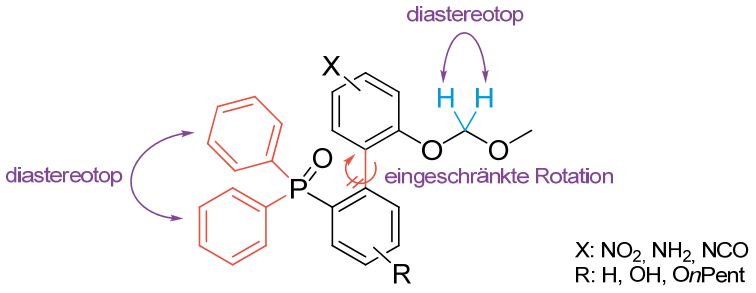


Abbildung 4.9: Bei eingeschränkter Rotation um die Biarylachse in den neu synthetisierten Biarylverbindungen werden die MOM-Methylenprotonen (blau) sowie die Phenylringe am Phosphor (rot) untereinander jeweils diastereotop.

Durch die Aufnahme temperaturabhängiger ^{1}H-NMR-Spektren konnte gezeigt werden, dass bei erhöhter Temperatur die beiden Signale der Methylenprotonen koaleszieren. Exemplarisch sind die ^{1}H-NMR-Spektren der Nitroverbindung **194** in Abbildung 4.10 dargestellt. Zunächst ist bei zunehmender Temperatur zu beobachten, dass sich die beiden blau eingefärbten Dubletts (ca. 4.95 ppm bei 300 K) der MOM-Methylengruppe verbreitern, sie sich immer mehr annähern bis sie schließlich bei 340 K zu einem breiten Singulett zusammenfallen (Koaleszenz). Bei weiter steigender Temperatur wird ein „scharfes“ Singulett erhalten. Die rot eingefärbten Signale der Phenylringe verbreitern sich mit zunehmender Temperatur zunächst, während sie bei noch höherer Temperatur wieder schärfer werden.

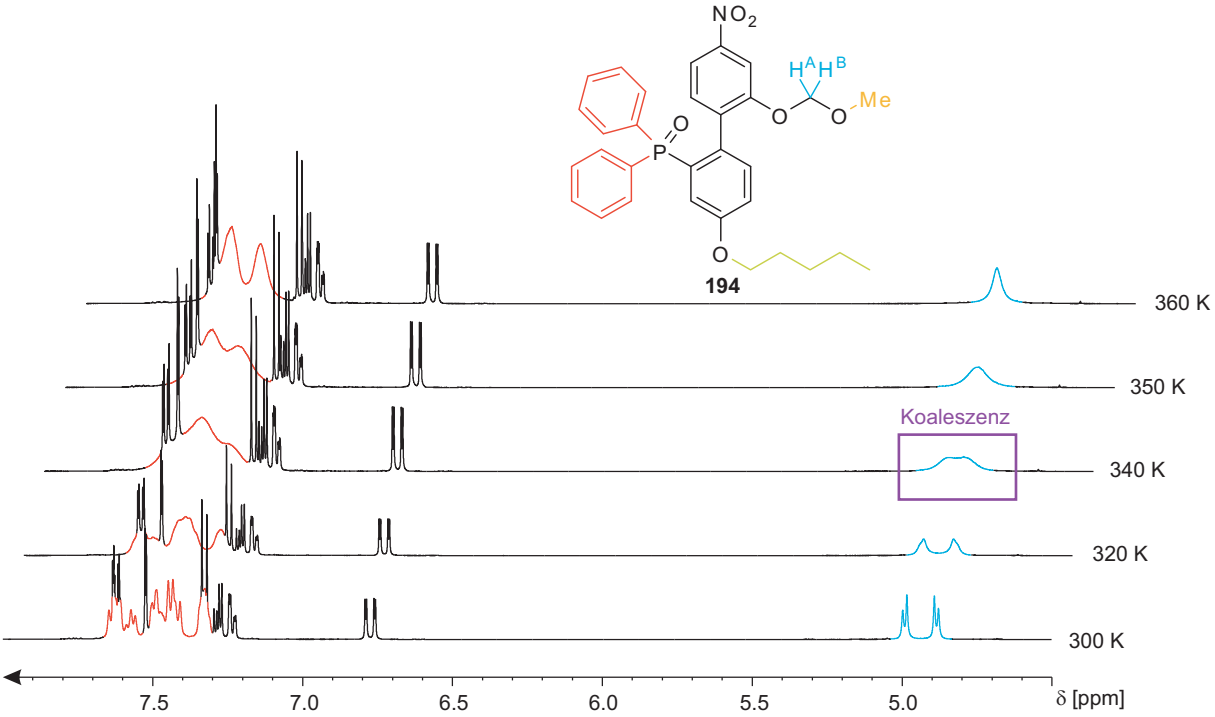


Abbildung 4.10: Ausschnitte der temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren der Nitroverbindung **194** (500 MHz, DMSO-d_6).

Dieses Verhalten ist typisch für zwei sich miteinander im Gleichgewicht befindliche Konformere A und B, wobei es sich bei den Konformeren auch um Enantiomere handeln kann (Gleichung 4.1).

$$\mathrm{A} \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B} \quad (\textit{ent}\text{-A}) \qquad \text{Gleichung 4.1}$$

Bei niedrigen Temperaturen findet ein auf der NMR-Zeitskala langsamer Austausch zwischen diastereotopen Protonen bzw. Atomgruppen statt, so dass im NMR-Spektrum getrennte Signale beobachtet werden, während bei höherer Temperatur der Austausch schnell wird und somit nur ein gemitteltes Signal der austauschenden Kerne beobachtet werden kann.

Im Falle der Methylenprotonen der MOM-Gruppe der neu synthetisierten Biarylverbindungen liegt bei niedriger Temperatur ein AB-System miteinander koppelnder Protonen vor, welches bei Überschreitung der Koaleszenztemperatur T_C in ein A_2-System übergeht. Unter der Annahme einer reversiblen Umwandlung zwischen den Protonen H^A und H^B mit einer Kinetik erster Ordnung und der Temperaturunabhängigkeit der Verschiebungsdifferenz der Protonen gilt für die Geschwindigkeitskonstante k_C am Koaleszenzpunkt:[240]

$$k_C = \frac{\pi\sqrt{(\nu_A - \nu_B)^2 + 6\,J_{A,B}^2}}{\sqrt{2}} \qquad \text{Gleichung 4.2}$$

mit
- k_C Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von A nach B bei T_C
- ν_A Resonanzfrequenz der Kerne in Position A
- ν_B Resonanzfrequenz der Kerne in Position B
- $J_{A,B}$ Kopplungskonstante der Kerne in Position A und B

Zur Berechnung der Freien Aktivierungsenthalpie des Austauschprozesses dient die Eyring-Gleichung:[239]

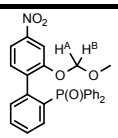
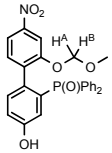
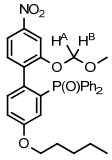
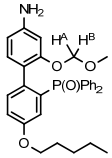
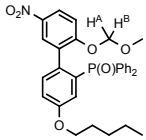
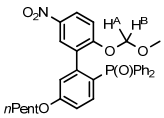
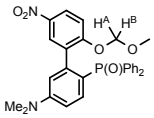
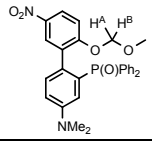
$$\Delta G^{\neq} = -RT_C \cdot \ln \frac{k_C N_A h}{R\,T_C} \qquad \text{Gleichung 4.3}$$

mit
- $\Delta G^{\neq}$ Freie Aktivierungsenthalpie
- R universelle Gaskonstante (8.314 J/molK)
- T_C Koaleszenztemperatur
- N_A Avogadro-Zahl ($6.022 \cdot 10^{23}$ mol^{-1})
- h Planck-Wirkungsquantum ($6.626 \cdot 10^{-34}$ Js)

Sind demzufolge die Koaleszenztemperatur, die Verschiebungsdifferenz sowie die Kopplungskonstante der Methylenprotonen der MOM-Gruppe bekannt, kann damit

nach der Koaleszenzmethode die Freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die Biarylachse in den neu synthetisierten Biarylmolekülen bestimmt werden.

Tabelle 4.5: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_c, der Halbwertszeit τ_c sowie der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$ nach der Koaleszenzmethode für eine Auswahl der neu synthetisierten Biarylverbindungen auf der Grundlage der für die Protonen H^A und H^B bei unterschiedlichen Temperaturen erhaltenen ^{1}H-NMR-Signale.

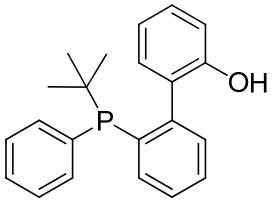
#	Verbindung		T_c[a] [K]	$\lvert\nu_A - \nu_B\rvert$ [Hz]	$^2J_{A,B}$ [Hz]	k_c[b] [Hz]	τ_c[c] [10^{-3} s]	$\Delta G^{\neq}$[d] [kJ/mol]
1	**176b**		360	60.1	7.0	138.8	7.2	74.0
2	**206**		343	52.8	7.0	123.3	8.1	70.7
3	**194**		340	52.9	7.0	123.5	8.1	70.0
4	**248**		< 300	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
5	**195**		344	53.45	6.7	124.2	8.1	70.9
6	**210**		353	72.22	6.8	164.6	6.1	72.0
7	**224**		354	56.94	6.8	131.8	7.6	72.8
8	**223**		327	47.42	6.8	111.7	9.0	67.5

[a]Die zugrundeliegenden ^{1}H-NMR-Spektren wurden in DMSO-d_6 bei einer Messfrequenz von 500 MHz aufgenommen. [b]Berechnet nach Gleichung 4.2. [c]Halbwertszeit der jeweiligen Konformation bei der Koaleszenztemperatur T_c: $\tau = 1/k_c$. [d]Berechnet nach Gleichung 4.3.

Von einer Auswahl der Verbindungen wurden temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektren in DMSO-d_6 bei einer Messfrequenz von 500 MHz aufgenommen. Aus dem jeweiligen Spektrum bei 300 K wurden die Verschiebungsdifferenz der Protonen H^A und H^B der MOM-Methylengruppen unkorrigiert entnommen sowie deren Kopplungskonstante

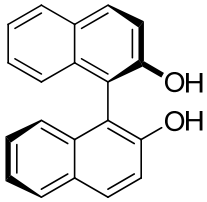
bestimmt. In Tabelle 4.5 sind die entsprechenden Daten und die daraus errechneten kinetischen Größen zusammengestellt.

Die in Tabelle 4.5 aufgeführten Biarylverbindungen besitzen Koaleszenztemperaturen zwischen 327 K und 360 K (ausgenommen das Amin **248**, welches bereits bei Raumtemperatur nur ein Signal für die MOM-Methylengruppe aufweist). Je höher die beobachtete Koaleszenztemperatur ist, desto stärker ist die Rotation um die Biarylachsen eingeschränkt. Die Halbwertszeiten der Konformationen bei T_C betragen 7.6 ms bis 9.0 ms, während die Freien Aktivierungsenthalpien für die Rotation um die Biarylachsen zwischen 67.5 kJ/mol und 74.0 kJ/mol liegen. Diese Werte sind mit den kinetischen Daten des Phosphans **249** vergleichbar (Abbildung 4.11), welches eine Koaleszenztemperatur von 342 K und eine Halbwertszeit von 1.3 ms bei dieser Temperatur besitzt.[241]



249

T_C = 342 K
$\Delta G^{\neq}$ = 48.6 kJ/mol
τ_C = 1.3 ms



94

$\Delta G^{\neq}$ = 158 kJ/mol
$\tau_{493\,K}$ = 60 min

Abbildung 4.11: Freie Aktivierungsenthalpien und Halbwertszeiten einer *atropos*-Verbindung **249** und von BINOL **94**.

Von Atropisomeren wird definitionsgemäß erst ab einer Halbwertszeit von 1000 s bei Raumtemperatur gesprochen (siehe auch Kapitel 2.6.2, Seite 39f).[149] Die Halbwertszeiten der in Tabelle 4.5 aufgeführten neu synthetisierten Biarylverbindungen sind zwar deutlich kleiner als 1000 s, jedoch ist deren Rotation um die Biarylachse zumindest so stark verlangsamt, dass auf der NMR-Zeitskala bei bestimmten Temperaturen für die dadurch diastereotop gewordenen Gruppen getrennte Signale beobachtet werden können. Zum Vergleich finden sich in Abbildung 4.11 die kinetischen Daten für die *atropos*-Verbindung BINOL **94**, welche eine Freie Aktivierungsenthalpie von 158 kJ/mol und sogar bei 493 K noch eine Halbwertszeit von 60 min aufweist.[149]

Bei der Bewertung der durch die Koaleszenzmethode erhaltenen Daten muss berücksichtigt werden, dass es sich um ein stark fehlerbehaftetes Verfahren handelt.

Zum einen werden Annahmen über die Temperaturunabhängigkeit der Verschiebungsdifferenz der Protonen H^A und H^B sowie der Freien Aktivierungsenthalpie gemacht. Zum anderen muss davon ausgegangen werden, dass die Linienbreite der Signale bei Raumtemperatur nicht alleine durch die Moleküldynamik verursacht wird. Spektren bei tieferen Temperaturen können mit DMSO-d_6 als Lösungsmittel jedoch nicht aufgenommen werden. Für eine qualitative Abschätzung der kinetischen Daten ist diese Methode aber ausreichend.

Andere Verfahren zur Bestimmung kinetischer Daten sind zum einen die Linienformanalyse, für die jedoch Spektren über einen größeren Temperaturbereich vorliegen müssten.[239, 240] Die genauesten Ergebnisse könnte das Verfahren der Volumenintegrale in Austauschspektren (EXSY-NMR-Spektroskopie) liefern,[242] jedoch handelt es sich dabei um ein sehr aufwendiges Verfahren, auf dessen Anwendung an dieser Stelle verzichtet wurde.

Für die dreifach *ortho*-substituierten Biarylverbindungen wie **221**, **250** und **251** (Abbildung 4.12) wurde eine stärkere Hinderung der Rotation um die Biarylachse erwartet als bei den in Tabelle 4.5 beschriebenen zweifach *ortho*-substituierten Verbindungen. Neben den diastereotopen, in Abbildung 4.12 blau eingefärbten MOM-Methylenprotonen und den diastereotopen Phenylringen werden bei eingeschränkter Rotation um die Biarylachse in diesen Verbindungen außerdem die Protonen der Pentylkette diastereotop, was sich besonders für die in Abbildung 4.12 grün eingefärbten Methylenprotonen bemerkbar machen sollte.

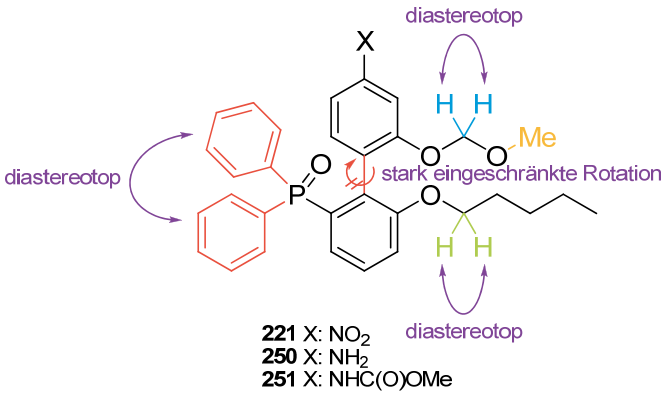


Abbildung 4.12: Bei eingeschränkter Rotation um die Biarylachse in den neu synthetisierten dreifach *ortho*-substituierten Biarylverbindungen werden die MOM-Methylenprotonen (blau), die Protonen innerhalb der Pentylkette (grün) sowie die Phenylringe am Phosphor (rot) untereinander jeweils diastereotop.

Tatsächlich wurden für die grün eingefärbten Methylenprotonen zwei Dubletts von Tripletts gefunden, wobei die Dublettaufspaltung durch die ^{2}J-Kopplung der Methylenprotonen untereinander verursacht wird, während die Triplettaufspaltung durch die Protonen der benachbarten Methylengruppe hervorgerufen wird. Bei der Aufnahme temperaturabhängiger ^{1}H-NMR-Spektren wiesen alle drei betrachteten Biarylverbindungen über den gesamten Temperaturbereich zwischen 300 K und 372 K unverändert zwei Dubletts für die MOM-Methylenprotonen und zwei Dubletts von Tripletts für die Methylengruppe der Pentylkette auf. Exemplarisch sind in Abbildung 4.13 Ausschnitte der temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren der Nitroverbindung **221** aufgeführt.

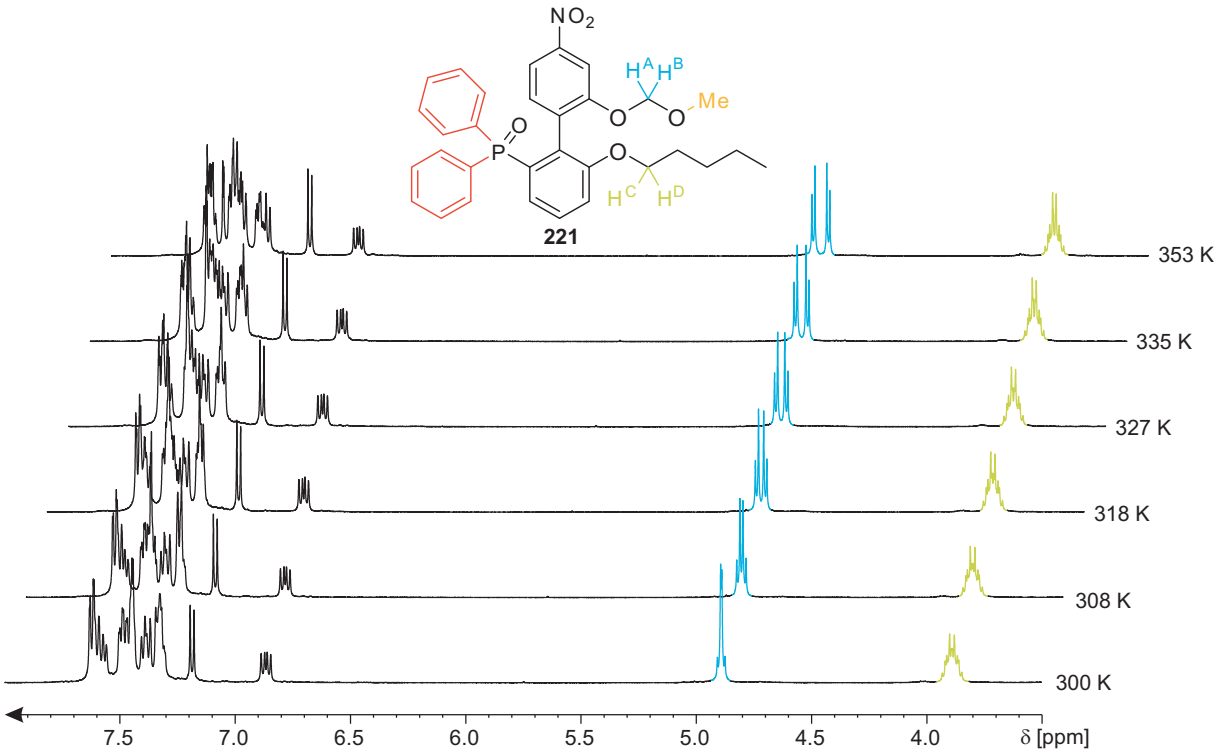
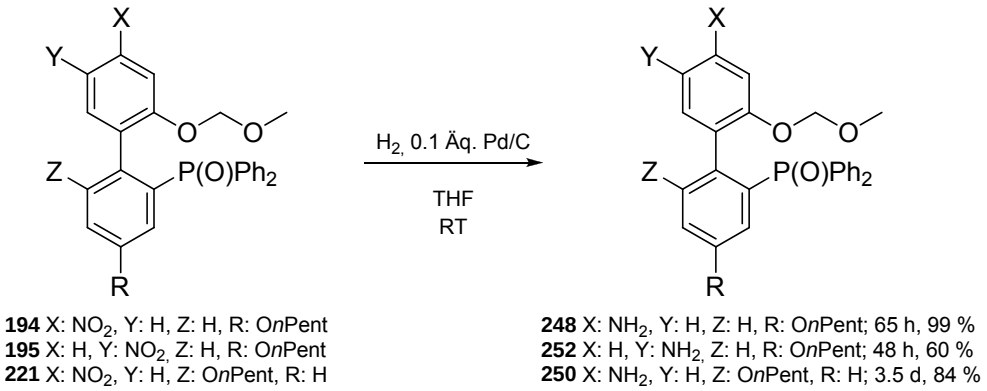


Abbildung 4.13: Ausschnitte der temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren der dreifach *ortho*-substituierten Nitroverbindung **221** (500 MHz, DMSO-d_6).

Mit Ausnahme einer Temperaturabhängigkeit der Verschiebungsdifferenz der MOM-Methylenprotonen und einem unterschiedlich stark ausgeprägten Dacheffekt sind keine Veränderungen in den Spektren zu erkennen. Aufgrund dieser Beobachtungen wird darauf geschlossen, dass die Rotation um die Biarylachsen in den dreifach *ortho*-substituierten Biarylverbindungen **221**, **250** und **251** wesentlich stärker gehindert ist als die der lediglich zweifach *ortho*-substituierten Isomere (Tabelle 4.5), für die aufgrund der Koaleszenzmethode kinetische Parameter bestimmt werden konnten.

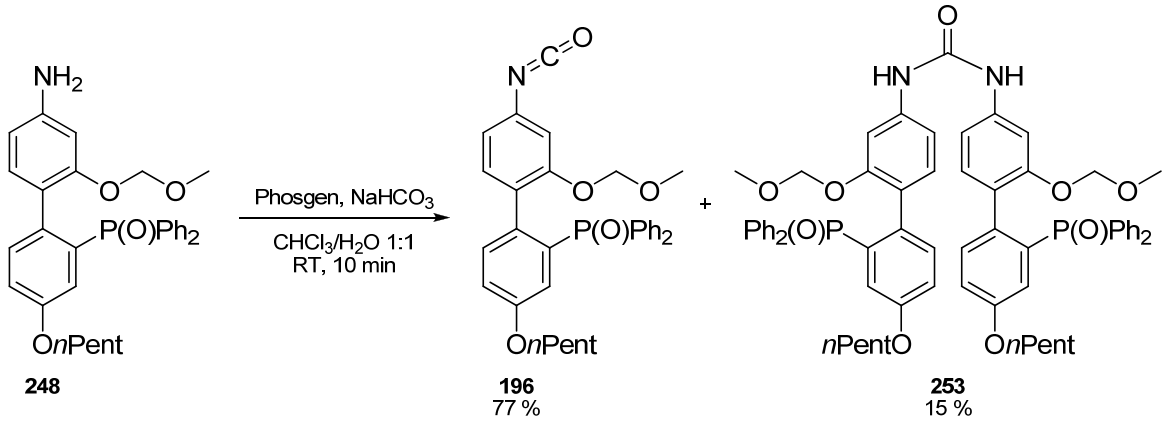
4.2.11 Fertigstellung der Synthesen der arylsubstituierten Isocyanate

Eine Auswahl der vorgestellten Nitroverbindungen wurde zu den entsprechenden Aminen reduziert, um die Edukte für die abschließende Isocyanatsynthese zu generieren. Dazu wurden die Nitroverbindungen **194**, **195** und **221** bei Raumtemperatur in THF heterogenkatalysiert mit Palladium auf Kohle und Wasserstoff umgesetzt (Schema 4.53). Das Amin **248** wurde nach 65 h Reaktionszeit und flashchromatographischer Aufreinigung in sehr guter 99%-iger Ausbeute erhalten. Die Ausbeute an dem Regioisomer **252** mit der OMOM- und der Aminogruppe in *para*-Stellung zueinander war nach 48 h Reaktionszeit und Flashchromatographie mit 60 % deutlich geringer. Dass mit diesem Substitutionsmuster die Ausbeuten generell niedriger lagen, war bereits bei den vorangehenden Synthesestufen beobachtet worden. Schließlich wurde das Amin **250** nach 3.5 d Reaktionszeit und flashchromatographischer Aufreinigung mit einer guten Ausbeute von 84 % erhalten.



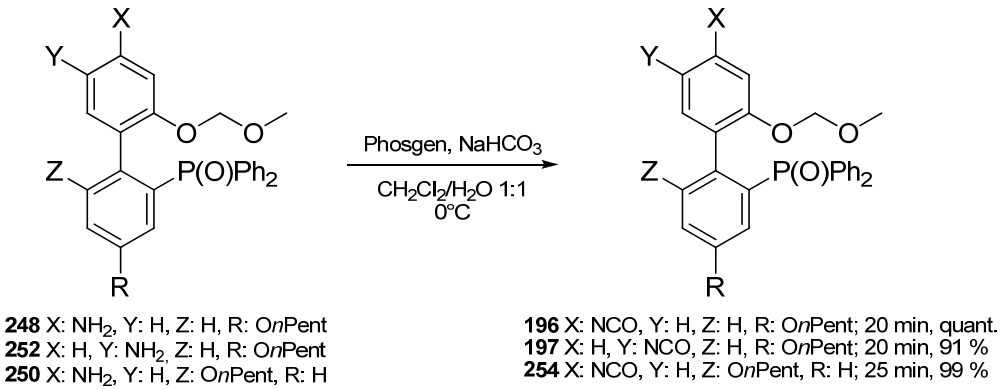
Schema 4.53: Reduktion der Nitrogruppe mit Wasserstoff, Palladium auf Kohle.

Zum Abschluss der Synthesesequenzen wurden die Amine in Anlehnung an die Literatur[69] zu den entsprechenden Isocyanaten umgesetzt. Bei den ersten Versuchen zur Isocyanatsynthese mit dem Amin **248** wurde bei Raumtemperatur gearbeitet, wobei allerdings beobachtet wurde, dass das Isocyanat **196** bereits mit Harnstoff **253** verunreinigt anfiel (Schema 4.54).



Schema 4.54: Harnstoffbildung bei der Isocyanatsynthese.

Durch eine Reduktion der Reaktionstemperatur auf 0°C konnte die unerwünschte Harnstoffbildung erfolgreich unterdrückt werden. So wurden die Amine **248**, **252** und **250** unter Schotten-Baumann-Bedingungen in einem 1:1-Gemisch aus Dichlormethan und gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung bei 0°C mit Phosgen in Form einer 20%-igen toluolischen Lösung erfolgreich zu den Isocyanaten **196**, **197** und **254** umgesetzt (Schema 4.55).



Schema 4.55: Synthese der arylsubstituierten Isocyanate.

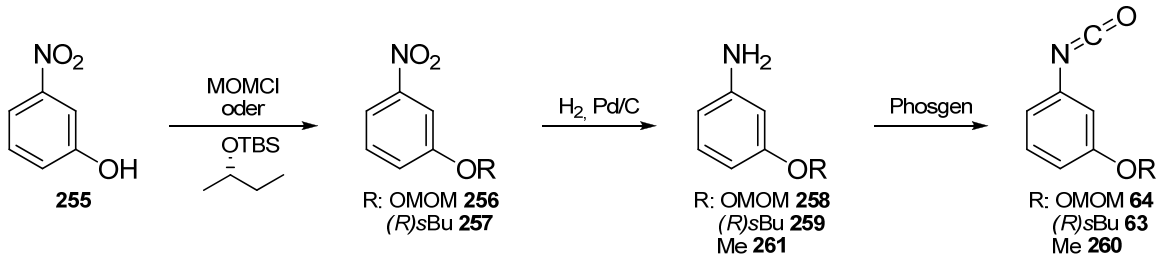
Als Indikator für den vollständigen Umsatz der Edukte diente die Gasentwicklung, welche durch die Entstehung von CO_2 aus dem bei der Reaktion freiwerdenden Chlorwasserstoff und $NaHCO_3$ verursacht wird. Um unerwünschte Nebenreaktionen zu verhindern wurde direkt nach Beendigung der CO_2-Entwicklung (20 bis 25 min) extrahiert, wodurch die Isocyanate ohne weitere Aufreinigung nach Gefriertrocknung aus Benzol sauber erhalten wurden. Sie wiesen die für die Isocyanatgruppe typischen IR-Absorptionen bei 2264 bis 2269 cm^{-1} auf. Die sehr guten Ausbeuten lagen zwischen 91 % (**197**) und quantitativ (**196**, **254**). Da die Isocyanate auch bei längerem Stehen

durch Luftfeuchtigkeit zur Harnstoffbildung neigten, mussten sie zügig weiterverarbeitet oder unter Argon gelagert werden. Die mit diesen Isocyanatmonomeren durchgeführten Polymerisationsversuche werden im folgenden Kapitel beschrieben.

4.2.12 Polymerisationsversuche mit den arylsubstituierten Isocyanaten

Über das Polymerisationsverhalten der in der vorliegenden Arbeit synthetisierten neuartigen, hochfunktionalisierten arylischen Isocyanate war zu Beginn der Untersuchungen nichts bekannt. Aufgrund dessen wurden wie bei den Polymerisationsversuchen mit dem alkylischen Isocyanat **128** (siehe Kapitel 4.1.5, Seite 61ff) parallel zu allen Experimenten Kontrollpolymerisationen unter denselben Bedingungen mit bekannten arylischen Monomeren durchgeführt, um Faktoren wie das Lösungsmittel oder die Güte des Initiators als Ursache für nicht erfolgreiche Versuche auszuschließen.

Als Referenzmonomere kamen zunächst 3-Methoxymethyloxy-phenylisocyanat **64** und der *sergeant* **63** zum Einsatz. Beide sind in drei einfachen Stufen aus 3-Nitrophenol **255** zugänglich (Schema 4.56). Zunächst wird die jeweilige OH-Schutzgruppe eingeführt, dann zu den Aminen **258** und **259** reduziert und schließlich unter Schotten-Baumann-Bedingungen zu den Isocyanaten **64** und **63** umgesetzt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde 3-Methoxyphenylisocyanat **260** als Referenzmonomer verwendet, welches in nur einer Stufe aus kommerziell erhältlichem *m*-Anisidin **261** zugänglich ist. Die zuverlässige Polymerisierbarkeit dieser Referenzmonomere ist bekannt[119, 128, 134] und wurde durch eigene Versuche bestätigt.

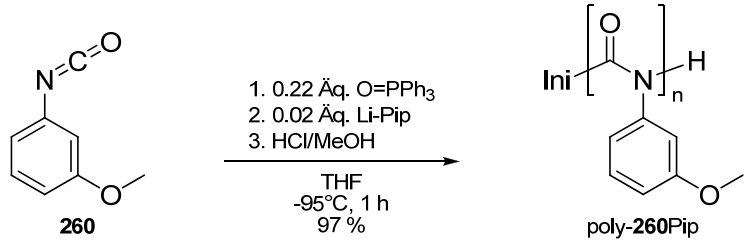


Schema 4.56: Synthese der Referenzmonomere für Polymerisationsversuche mit arylsubstituierten Isocyanaten.

Für die spätere Katalyseanwendung der geplanten arylsubstituierten Polymere müssen die Phosphanoxidgruppen zwar an geeigneter Stelle noch zu den freien Phosphanen reduziert werden. Erste Polymerisationsversuche sollten dennoch mit den phosphan-

oxidsubstituierten stabilen Monomeren durchgeführt werden, um dann mit bereits optimierten Bedingungen zum Beispiel borangeschützte Monomere zu polymerisieren und im Anschluss daran die relativ labile Boranschutzgruppe am Polymer zu entfernen. Dieses Vorgehen ist bereits literaturbekannt.[135]

Um die Kompatibilität der Phosphanoxidfunktionalität der neuen Monomere mit den Bedingungen einer anionischen Polymerisation von Arylisocyanaten zu überprüfen, wurde in einem Vorversuch 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in Anwesenheit von 0.22 Äq. Triphenylphosphanoxid erfolgreich polymerisiert (Schema 4.57). Als Initiator wurde Li-Pip **41** verwendet und nach einer Stunde Reaktionszeit bei -95°C das Polymer poly-**260**Pip mit einer sehr guten Ausbeute von 97 % isoliert. Daraus wurde geschlossen, dass die Phosphanoxidgruppen keinen störenden Einfluss auf das Polymerisationsverhalten der neuartigen arylsubstituierten Monomere haben sollten.



Schema 4.57: Erfolgreiche Polymerisation von 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in Anwesenheit von Triphenylphosphanoxid.

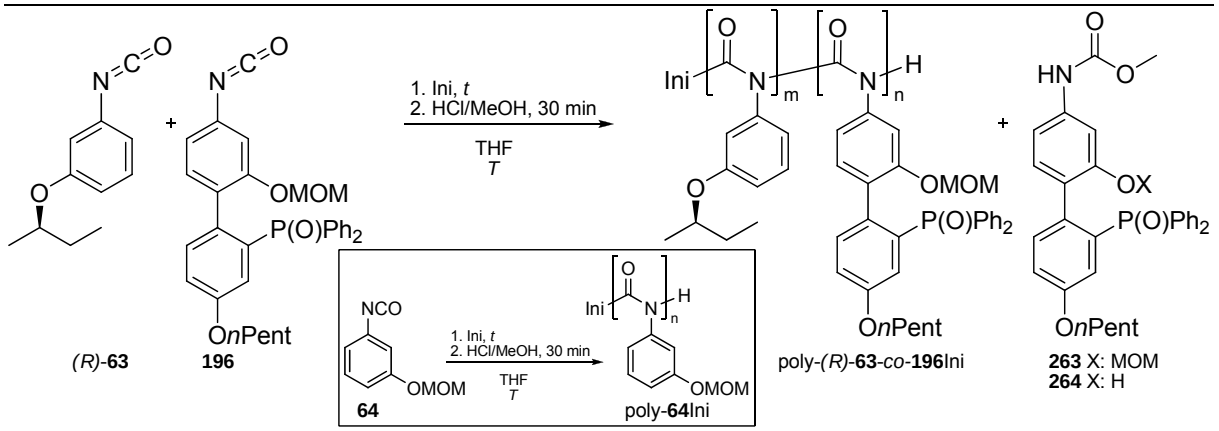
Alle im Folgenden beschriebenen Polymerisationsversuche wurden nach demselben Schema durchgeführt: Etwa 200 bis 250 mg Monomer wurden in abs. THF gelöst, die Lösung auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt und die Initiatorlösung zugegeben. Nach Ende der Reaktionszeit wurde zum Abbruch der Reaktion methanolische Salzsäure hinzugefügt und schließlich auf Methanol gegeben. Trat dabei ein Niederschlag auf, wurde das Polymer durch Zentrifugieren, Umfällen und erneutes Zentrifugieren isoliert. Trat kein Niederschlag auf, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht.

Für erste Polymerisationsversuche wurde das Isocyanat **196** ausgewählt, von dem am meisten Material zur Verfügung stand. Da *sergeant and soldier*-Copolymere geplant waren, wurde zunächst versucht, Copolymere aus dem Isocyanat **196** und dem literaturbekannten *sergeant* **63** herzustellen (Tabelle 4.6).

Titankatalysatoren können laut Literatur für die Polymerisation von arylsubstituierten Isocyanaten nicht verwendet werden.[98] Dieser Befund wurde anhand einer Probepolymerisation mit 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** und $CpTiCl_2NMe_2$ als Katalysator verifiziert, wobei kein Polymer erhalten wurde.

Als erster Initiator kam das für Arylisocyanate standardmäßig verwendete Li-Pip **41** zum Einsatz. In einem ersten Kontrollversuch (Tabelle 4.6, # 1) wurde 3-Methoxymethyloxy-phenylisocyanat **64** in 3 h bei -97°C in THF mit Li-Pip **41** erfolgreich polymerisiert. Das entsprechende Polymer poly-**64**Pip konnte nach Abbruch der Reaktion mit methanolischer Salzsäure durch Aus- und Umfällen aus Methanol mit einer sehr guten Ausbeute von 76 % isoliert werden.

Tabelle 4.6: Copolymerisationsversuche des arylischen Monomers **196** mit dem *sergeant* **63** und Kontrollpolymerisationen von 3-Methoxymethyloxy-phenylisocyanat **64**.



#	Monomer	*(R)*-63	64 bzw. 196	Ini	Ini	*T*	*t*	Ausbeute poly-*(R)*-63-*co*-196Ini bzw. poly-64Ini	Ausbeute Methylcarbamate 263 bzw. 264	Ausbeute Trimere
		[Äq.]	[Äq.]		[Äq.]	[°C]	[h]	[%]	[%]	[%]
1	**64**	0	1	Li-Pip	0.02	-97	3	76	n. b.	n. b.
2	**196**	0.69	1	Li-Pip	0.004[a]	-97	3	0	> 100 (**263**/**264** 9:10)[d]	0
3	**64**	0	1	MeLi	0.02	-97	2	89	0	10[b]
4	**64**	0	1	MeLi	0.02	-78	3	2	0	> 100[b, c]
5	**196**	0.66	1	MeLi	0.03[a]	-78	3	0	ca. quant.[e]	0

[a]Bezogen auf die Summe der Stoffmengen beider Monomere. [b]Trimer **265** mit freier OH-Gruppe. [c]Ausbeute > 100 % da verunreinigt. [d]Mit Spuren des *sergeant*-Methylcarbamats **266**. [e]Gemisch der Methylcarbamate **266**, **263** und **264**.

Parallel dazu wurde eine etwa 3:2-Mischung aus dem *sergeant* **63** und dem neuen Monomer **196** bei -97°C mit Li-Pip **41** umgesetzt (Tabelle 4.6, # 2). Nach 3 h Reaktionszeit wurde die Reaktion ebenfalls mit methanolischer Salzsäure

abgebrochen und die Reaktionsmischung auf Methanol gegeben. Hierbei trat jedoch kein Niederschlag auf, so dass nicht auf die Entstehung des Copolymers poly-*(R)*-**63**-*co*-**196** geschlossen werden konnte. Aufgrund dessen wurde direkt das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand untersucht. Dabei handelte es sich um ein verunreinigtes etwa 9:1-Gemisch der Methylcarbamate **263** und **264** (Abbildung 4.14) mit *sergeant*-Methylcarbamat **266**. Wie bereits in Kapitel 4.1.5 (Schema 4.14, Seite 63) beschrieben, entstehen Methylcarbamate durch die Reaktion von Methanol mit beim Abbruch der Polymerisation unverändert vorliegendem Isocyanat. Im vorliegenden Fall wurde zudem unter den sauren Bedingungen des Reaktionsabbruchs teilweise die säurelabile MOM-Schutzgruppe abgespalten, was die Entstehung von **264** erklärt.

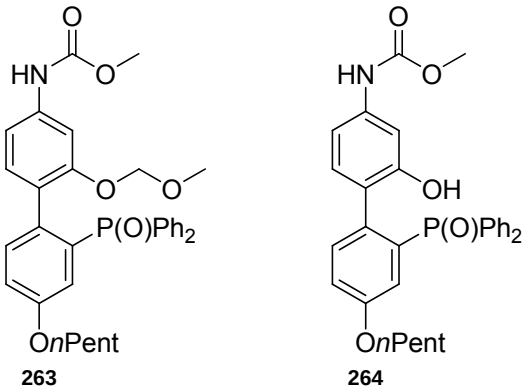


Abbildung 4.14: Beim Abbruch der Polymerisationsversuche von Monomer **196** entstehende Methylcarbamate.

Nach diesem nicht erfolgreichen Versuch wurde mit Methyllithium ein weiterer sehr aktiver Initiator getestet, der bekanntermaßen funktionalisierte Arylisocyanate sogar bei höheren Temperaturen (-78°C) erfolgreich polymerisiert.[243] Die Kontrollpolymerisation mit 3-Methoxymethyloxy-phenylisocyanat **64** und Methyllithium als Initiator lieferte nach 2 h Reaktionszeit bei -97°C das entsprechende Polymer poly-**260**Me mit einer sehr guten Ausbeute von 89 % (Tabelle 4.6, # 3). Außerdem wurden 10 % entschütztes Trimer **265** isoliert, welches durch *back-biting* aus einer einmal gebildeten Polymerkette entsteht (siehe Kapitel 2.2.1, Schema 2.4, Seite 16). Unter den sauren Bedingungen des Reaktionsabbruchs war zudem die MOM-Schutzgruppe abgespalten worden. Insgesamt hatte Methyllithium also quantitativ zu der Polymerisation des Kontrollmonomers **64** geführt. Aufgrund dieses positiven

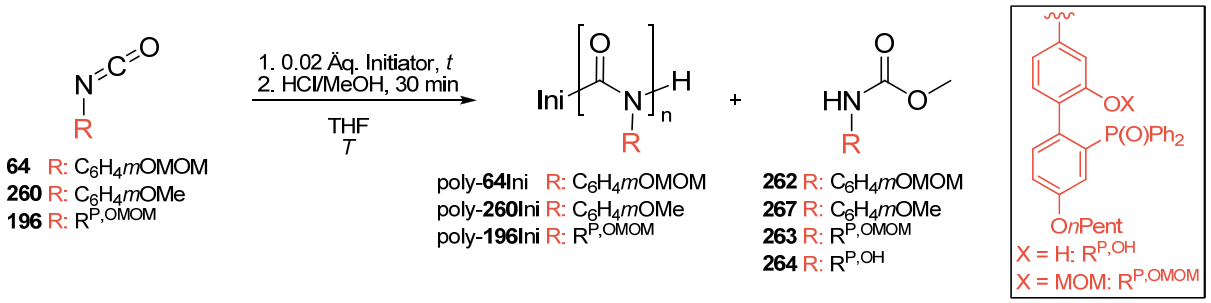
Ergebnisses wurden weitere Polymerisationsversuche mit diesem Initiator durchgeführt.

Da in der Literatur die Polymerisation höher funktionalisierter Monomere mit Methyllithium bei -78°C beschrieben ist,[243] wurde eine weitere Kontrollpolymerisation von 3-Methoxymethyloxy-phenylisocyanat **64** bei dieser Temperatur durchgeführt (Tabelle 4.6, # 4). Neben dem Polymer poly-**64**Me in 2%-iger Ausbeute wurde nach 3 h Reaktionszeit das verunreinigte Trimer **265** mit einer etwa quantitativen Ausbeute erhalten. Auch dieser Versuch wurde positiv bewertet, da das Trimer durch Abbau eines zunächst vorhandenen Polymers entsteht und ein Copolymerisationsversuch mit einem ca. 3:2-Gemisch aus dem neuen Monomer **196** und dem *sergeant* **63** mit Methyllithium als Initiator durchgeführt. Nach 3 h bei -78°C wurde die Reaktion abgebrochen und die Reaktionsmischung auf Methanol gegeben, wobei allerdings wiederum kein Niederschlag erhalten wurde. Aufgrund dessen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch ein Gemisch aller möglichen Methylcarbamate **266**, **263** und **264** in quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Also führte auch der sehr aktive Initiator Methyllithium nicht zur Copolymerisation der beiden Monomere. Stattdessen lagen sie nach Ablauf der Reaktionszeit noch unverändert vor und bildeten erst beim Abbruch der Reaktion mit methanolischer Salzsäure die Methylcarbamate.

Um im Weiteren den teuren, da enantiomerenreinen *sergeant* **63** zu sparen, wurden Homopolymerisationsversuche mit dem Monomer **196** durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 4.7 zusammengefasst sind. In allen Versuchen wurde der jeweilige Initiator in 0.02 Äq. eingesetzt.

Erste Versuche wurden wiederum mit Li-Pip **41** als Initiator durchgeführt. Die entsprechende Kontrollpolymerisation mit 3-Methoxymethyloxy-phenylisocyanat **64** lieferte bei -97°C und einer Reaktionszeit von 3 h poly-**64**Pip in 76%-iger Ausbeute (Tabelle 4.7, # 1).

Tabelle 4.7: Homopolymerisationsversuche mit dem arylischen Monomer **196** und die jeweils parallel durchgeführten Kontrollpolymerisationen mit 3-Methoxymethyloxy-phenylisocyanat **64** bzw. mit 3-Methoxyphenylisocyanat **260**. (Zeitgleich durchgeführte Versuche sind durch gestrichelte Linien abgetrennt.)



#	Monomer	Initiator	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute poly-64Ini, poly-260Ini bzw. poly-196Ini [%]	Ausbeute Methylcarbamate 262, 267 263 bzw. 264 [%]	Ausbeute Trimere/ Oligomere [%]
1	**64**	Li-Pip	-97	3	76	n. b.	n. b.
2	**196**	Li-Pip	-97	3	0	48 ($R^{P,OH}$, **264**)	0
3	**196**	Li-Pip	-98	19.5	0	quant. (**263**/**264** 3:1)[a]	Spuren[b]
4	**196**	Li-Pip	-78	3	0	98[a]	Spuren[b]
5	**196**	Li-Pip	-78	19.5	0	95[a]	Spuren[b]
6	**64**	MeLi	-78	3	2	0	> 100[c, d]
7	**64**	MeLi	0	3	0	0	quant.[c]
8	**196**	MeLi	0	3	0	98[a]	Spuren[b]
9	**64**	MeLi	-40	3	0	0	quant. (**268**/**265** 1:1)
10	**196**	MeLi	-40	3	0	97[a]	Spuren[b]
11	**64**	MeLi	-60	3	8	0	> 100[c, d]
12	**196**	MeLi	-60	3	0	quant. (**263**/**264** 1:4)[a]	Spuren[b]
13	**64**	MeLi	-78	22	1	0	> 100[c, e]
14	**260**	MeLi	-78	22	3	0	82
15	**196**	MeLi	-78	22	0	quant.[a, h]	Spuren[b]
16	**260**	Na-DPM	-97	1	43	ca. 51[e]	ca. 6[e]
17	**196**	Na-DPM	-97	1	0	> 100[d] ($R^{P,OH}$, **264**)	0
18	**260**	Na-DPM	-94	3.5	34	ca. 33[f]	ca. 33[f]
19	**196**	Na-DPM	-94	19	3[j]	ca. 95 (**263**/**264** 2:1)	0
20	**196**	Na-DPM	-78	19	0	> 100[d] (**263**/**264** 2:1)	0
21	**260**	Li-DPEDA	-95	3	58	ca. 30[g]	ca. 10[g]
22	**196**	Li-DPEDA	-95	3	< 1[k]	> 100[d] (**263**/**264** 2:1)[a]	Spuren[b]
23	**196**	Li-DPEDA	-95	19	0	> 100[d] (**263**/**264** 1:2)[a]	Spuren[b]
24	**260**	Li-DPEDA	-78	3	42	ca. 12[i]	ca. 46[i]
25	**196**	Li-DPEDA	-78	3	0	> 100[d] (**263**/**264** 1:10)[a]	Spuren[b]

[a]Mit Spuren von Oligomeren. [b]Durch massenspektrometrische Untersuchungen Spuren von Oligomeren mit $n \leq 3$ nachgewiesen. [c]Trimer **265** mit freier OH-Gruppe. [d]Ausbeute > 100 % da verunreinigt. [e]Mit Naphthalin (aus Initiatorherstellung) verunreinigtes 1:8-Gemisch aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267**. [f]Mit Naphthalin (aus Initiatorherstellung) verunreinigtes 1:1-Gemisch aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267**. [g]Verunreinigtes 1:3-Gemisch aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267**. [h]Nach flashchromatographischer Aufreinigung 22 % Methylcarbamat **264**. [i]4:1-Gemisch aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267**. [j]7 mg. [k]1 mg.

Außerdem wurde die Homopolymerisation des Monomers **196** mit Li-Pip **41** als Initiator bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten versucht (Tabelle 4.7, # 2-5). Bei keinem der Experimente wurde beim Gießen auf Methanol jedoch ein Niederschlag beobachtet, was darauf hindeutete, dass kein polymeres Produkt entstanden war. Bei dem bei -97°C durchgeführten Versuch wurde nach 3 h Reaktionszeit lediglich das Methylcarbamat **264** in 48 % Ausbeute erhalten, bei welchem die MOM-Schutzgruppe im sauren Milieu während des Abbruchs der Reaktion mit methanolischer Salzsäure abgespalten wurde (Tabelle 4.7, # 2). Bei Versuchen mit längeren Reaktionszeiten (19.5 h, Tabelle 4.7, # 3) bzw. bei höheren Temperaturen (-78°C, Tabelle 4.7, # 3, # 5) wurden ebenfalls Methylcarbamatgemische in Ausbeuten ≥ 95 % erhalten. Bei deren massenspektrometrischer Untersuchung konnten Spuren von Oligomeren mit n ≤ 3 nachgewiesen werden.

Im Weiteren kam der sehr aktive Initiator Methyllithium bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten zum Einsatz. Die Kontrollpolymerisationen mit 3-Methoxymethyloxy-phenylisocyanat **64** bei -78°C lieferten nach 3 h bzw. 22 h Reaktionszeit neben geringen Mengen des Polymers poly-**64**Me verunreinigtes Trimer **265** in > 100 % Ausbeute (Tabelle 4.7, # 6, # 13). Bei -60°C wurde nach 3 h neben 8 % Polymer poly-**64**Me ebenso verunreinigtes Trimer **265** in einer Ausbeute > 100 % isoliert (Tabelle 4.7, # 11), während bei 0°C bzw. -40°C und 3 h Reaktionszeit ausschließlich die Trimere **268** und **265** erhalten wurden (Tabelle 4.7, # 7, # 9). Bei der Kontrollpolymerisation mit 3-Methoxyphenylisocyanat **260** bei -78°C wurden nach 22 h 3 % poly-**260**Me sowie 82 % Trimer **269** isoliert (Tabelle 4.7, # 14). Das Entstehen von Trimer in den vorangehend beschriebenen Kontrollpolymerisationsversuchen wurde als Erfolg gewertet, da somit zunächst Polymer entstanden war, das jedoch aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen wieder abgebaut wurde. In einem bei -97°C mit **64** durchgeführten Experiment wurden 89 % poly-**64**Me erhalten (siehe Tabelle 4.6, # 3).

Bei den Homopolymerisationsversuchen des Monomers **196** mit Methyllithium als Initiator wurde in keinem Fall nach dem Gießen des Reaktionsgemischs auf Methanol ein Niederschlag erhalten, was erneut nicht auf das Entstehen von Polymer hindeutete. Es wurden Versuche bei 0°C, -40°C und -60°C mit einer Reaktionszeit von jeweils 3 h durchgeführt (Tabelle 4.7, #8, # 10, # 12). Dabei wurden als Produkte

Methylcarbamatgemische in Ausbeuten ≥ 97 % erhalten, deren massenspektrometrische Untersuchung außerdem das Vorliegen von Spuren von Oligomeren mit n ≤ 3 ergab. Außerdem wurde ein Versuch bei -78°C und einer Reaktionszeit von 22 h gemacht, bei welchem in dem zunächst quantitativ angefallenen Methylcarbamatgemisch massenspektrometrisch Oligomere mit n ≤ 4 nachgewiesen werden konnten. Allerdings wurden bei dem Versuch, das Gemisch flashchromatographisch zu trennen neben 22 % Methylcarbamat **264** lediglich unidentifizierbare Produktgemische erhalten.

Die bisher beschriebenen Versuche machen deutlich, dass das Monomer **196** mit den getesteten Initiatoren nicht polymerisierbar ist. Deshalb wurde der Initiator gewechselt und weitere Homopolymerisationsversuche mit Na-DPM **42** unternommen. Zwar wurde dieser Initiator bisher ausschließlich für die Polymerisation alkylischer Isocyanate eingesetzt, jedoch wird er für diese Anwendung als sehr aktiv beschrieben,[92, 244] weshalb er auch für die Polymerisation des Monomers **196** getestet werden sollte.

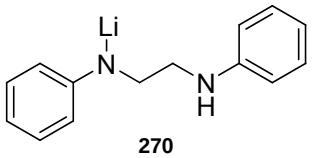
Dazu wurde zunächst in einem Kontrollexperiment die Eignung des Initiators Na-DPM **42** (Herstellung der Initiatorlösung vergleiche Kapitel 4.1.5, Schema 4.15, Seite 64) für die Polymerisation arylsubstituierter Isocyanate überprüft, indem 3-Methoxyphenylisocyanat **260** bei -97°C mit Na-DPM **42** zur Reaktion gebracht wurde. Nach 1 h Reaktionszeit konnte das entsprechende Polymer poly-**260**DPM in 43 % Ausbeute erhalten werden (Tabelle 4.7, # 16). Zusätzlich wurden etwa 6 % Trimer **269** sowie ca. 51 % Methylcarbamat **267** als mit Naphthalin (aus Initiatorherstellung) verunreinigtes 1:8-Gemisch isoliert. Dieses positive Ergebnis zeigt, dass Na-DPM **42** auch ein geeigneter aktiver Initiator für die Polymerisation von Arylisocyanaten ist. Da ein großer Anteil des Monomers zum Methylcarbamat **267** reagiert hatte, reichte eine Reaktionszeit von 1 h offensichtlich nicht für einen vollständigen Umsatz des Monomers aus. Andererseits wurde etwas Trimer **269**, das Abbauprodukt des Polymers erhalten, so dass die Reaktionszeit auch nicht zu lang gewählt werden sollte.

In einer zweiten Kontrollpolymerisation wurde 3-Methoxyphenylisocyanat **260** bei -94°C in 3.5 h polymerisiert (Tabelle 4.7, # 18). Dadurch konnte poly-**260**DPM in 34%-iger Ausbeute erhalten werden. Zusätzlich wurden ca. 66 % eines mit Naphthalin

verunreinigten 1:1-Gemischs aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267** erhalten. Zwar war in diesem Versuch die Ausbeute an Methylcarbamat **267** geringer als in dem zuvor beschriebenen Experiment, jedoch war die Ausbeute an Trimer **269** größer bei geringerer Polymerausbeute. Eine Reaktionszeit von 3.5 h ist für dieses System also bereits zu lang.

In einem ersten Versuch der Polymerisation des Isocyanats **196** mit Na-DPM **42** wurde bei -97°C für 1 h umgesetzt (Tabelle 4.7, # 17), jedoch konnte hier ausschließlich das mit Naphthalin verunreinigte entschützte Methylcarbamat **264** in etwa quantitativer Ausbeute erhalten werden, Oligomere konnten nicht nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf -78°C sowie eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 19 h führte ebenfalls lediglich zur Isolierung von 95 % eines 2:1-Gemischs der beiden Methylcarbamate **263** und **264** (Tabelle 4.7, # 20). Bei einem Versuch bei -94°C und einer Reaktionszeit von 19 h konnte erstmalig beim Gießen des Reaktionsgemischs auf Methanol etwas Niederschlag beobachtet und dieser durch Zentrifugieren isoliert werden (Tabelle 4.7, # 19). Dabei handelte es sich um etwa 3 % eines Polymers mit einer Molmasse von M_n = 25300 g/mol. Aufgrund der geringen Masse an Polymer (7 mg) war eine vollständige Analytik nicht möglich.

Schließlich wurde mit Li-DPEDA **270** (Abbildung 4.15) ein weiterer Initiator für die Polymerisation arylischer Isocyanate untersucht, der bisher vor allem für die anionische Polymerisation von Polytriarylmethylmethacrylaten eingesetzt wurde und für diese Anwendung als sehr aktiv beschrieben ist (siehe auch Kapitel 2.5.2, Seite 33ff).[136, 137]



270

Abbildung 4.15: Li-DPEDA **270**, ein meist für die anionische Polymerisation von Polytriarylmethylmethacrylaten eingesetzter Inititiator.

So wurde in einem Kontrollversuch 3-Methoxyphenylisocyanat **260** bei -95°C in 3 h mit Li-DPEDA **270** zu 58 % zu poly-**260**DPEDA umgesetzt (Tabelle 4.7, # 21). Daneben wurden 10 % Trimer **269** und 30 % Methylcarbamat **267** als verunreinigtes 1:3-Gemisch erhalten. Außerdem wurde in einer zweiten Kontrollpolymerisation 3-Methoxyphenylisocyanat **260** bei -78°C in 3 h umgesetzt (Tabelle 4.7, # 24). Dabei

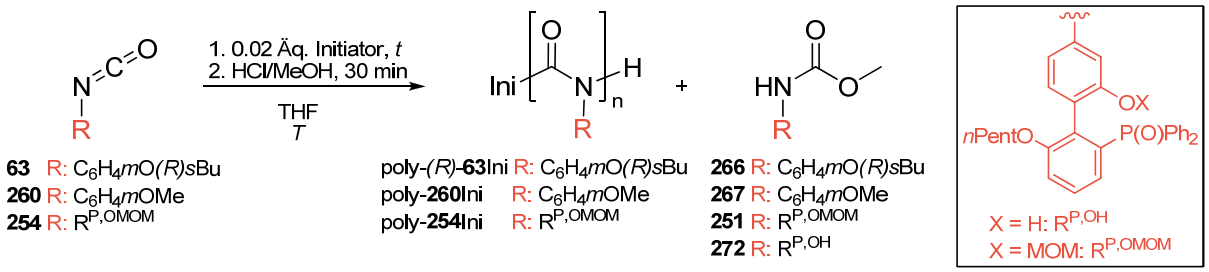
wurden 42 % poly-**260**DPEDA sowie ca. 58 % eines etwa 4:1-Gemischs aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267** isoliert. Diese erfolgreichen Experimente zeigen die Eignung des Initiators von Li-DPEDA **270** für die Polymerisation von Arylisocyanaten auf.

Bei der Umsetzung des Monomers **196** mit Li-DPEDA **270** bei -95°C über 3 h konnte nach Abbruch der Reaktion und Gießen der Reaktionsmischung auf Methanol etwas Niederschlag beobachtet und isoliert werden. Nach Trocknen im Vakuum wurde so weniger als ein Prozent eines Polymers mit einer Molmasse von M_n = 18700 g/mol erhalten (Tabelle 4.7, # 22). Aufgrund der geringen Masse an Polymer (1 mg) war eine vollständige Analytik nicht möglich. Daneben wurde in etwa quantitativer Ausbeute ein verunreinigtes 2:1-Gemisch der Methylcarbamate **263** und **264** isoliert, in welchem Spuren von Oligomeren mit $n \leq 3$ nachgewiesen wurden. Durch eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 19 h bei derselben Temperatur von -95°C sollte die Ausbeute an Polymer gesteigert werden. Jedoch konnte in diesem Fall kein Niederschlag nach Abbruch der Reaktion und Gießen der Reaktionsmischung auf Methanol beobachtet werden. Statt eines Polymers konnte diesmal nur ein verunreinigtes 1:2-Gemisch der Methylcarbamate **263** und **264** isoliert werden, in dem ebenfalls Spuren von Oligomeren mit $n \leq 3$ nachgewiesen wurden (Tabelle 4.7, # 23). Anschließend wurde in einem weiteren Versuch das Isocyanat **196** mit Li-DPEDA **270** bei -78°C umgesetzt, um gegebenenfalls durch eine Temperaturerhöhung eine Ausbeutesteigerung an Polymer zu erreichen. Jedoch wurde auch in diesem Fall beim Gießen der Reaktionsmischung auf Methanol kein Niederschlag beobachtet und stattdessen lediglich ein verunreinigtes 1:10-Gemisch der Methylcarbamate **263** und **264** isoliert, in welchem ebenfalls Spuren von Oligomeren mit $n \leq 3$ nachgewiesen wurden (Tabelle 4.7, # 25).

Die Ergebnisse der Polymerisationsversuche mit dem arylischen Monomer **254** sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Der Vollständigkeit halber wurde als erster Initiator Li-Pip **41** verwendet. Die Kontrollpolymerisation des *sergeants* **63** lieferte poly-**63**Pip in 51%-iger Ausbeute bei -98°C und einer Reaktionszeit von 2 h. Zusätzlich wurden 31 % Trimer **271** isoliert (Tabelle 4.8, # 1). Bei einer bis auf die längere Reaktionszeit von 19.5 h analog durchgeführten Umsetzung des neuen Monomers **254** mit Li-Pip **41**

bei -98°C lieferte kein polymeres Produkt sondern lediglich das Methylcarbamat **251** in 96%-iger Ausbeute (Tabelle 4.8, # 2).

Tabelle 4.8: Homopolymerisationsversuche mit dem arylischen Monomer **254** und die jeweils parallel durchgeführten Kontrollpolymerisationen mit dem *sergeant* **63** bzw. mit 3-Methoxyphenylisocyanat **260**.



#	Monomer	Initiator	*T* [°C]	*t* [h]	Ausbeute poly-260Ini, poly-*(R)*-63Ini bzw. poly-254Ini [%]	Ausbeute Methylcarbamate 267, 266 251 bzw. 272 [%]	Ausbeute Trimere [%]
1	**63**	Li-Pip	-98	2	51	0	31
2	**254**	Li-Pip	-98	19.5	0	96	0
3	**260**	Na-DPM	-94	2	23	ca. 58[a]	ca. 19[a]
4	**254**	Na-DPM	-94	2	0	> 100 (**251**/**272** 2:3)	0
5	**254**	Na-DPM	-78	2	0	> 100 (**251**/**272** 1:4)	0
6	**260**	Li-DPEDA	-95	2	51	ca. 38[b]	ca. 12[b]
7	**254**	Li-DPEDA	-95	2	0	quant. (**272**)	0
8	**254**	Li-DPEDA	-78	2	0	ca. 95 (**251**/**272** 1:2)	0

[a]Mit Naphthalin (aus Initiatorherstellung) verunreinigtes 1:3-Gemisch aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267**. [b]1:3-Gemisch aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267**.

Der bei den Polymerisationsversuchen mit dem Isocyanat **196** erfolgreich eingesetzte Initiator Na-DPM **42** wurde ebenfalls für die Polymerisation von Isocyanat **254** getestet. Jedoch wurde weder bei -94°C noch bei -78°C und einer Reaktionszeit von jeweils 2 h Polymer erhalten (Tabelle 4.8, # 4, # 5). Stattdessen wurden verunreinigte Gemische der Methylcarbamate **251** und **272** in etwa quantitativer Ausbeute erhalten. Die Kontrollpolymerisation von 3-Methoxyphenylisocyanat **260** bei -94°C nach 2 h lieferte 23 % poly-**260**DPM neben ca. 87 % eines mit Naphthalin verunreinigten 1:3-Gemischs aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267** (Tabelle 4.8, # 3).

Schließlich wurden Polymerisationsversuche mit Li-DPEDA **270** als Initiator durchgeführt. Die Kontrollpolymerisation mit 3-Methoxyphenylisocyanat **260** lieferte bei -95°C nach 2 h 51 % poly-**260**DPM neben ca. 50 % eines etwa 1:3-Gemischs aus

dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267** (Tabelle 4.8, # 6). Die bei -95°C sowie -78°C in jeweils 2 h durchgeführten Polymerisationsversuche mit dem Arylmonomer **254** ergaben allerdings kein polymeres Produkt. Bei dem Versuch bei -95°C wurde stattdessen quantitativ das entschützte Methylcarbamat **272** erhalten (Tabelle 4.8, # 7), während bei dem Versuch bei -78°C ca. 95 % eines etwa 1:2-Gemischs der Methylcarbamate **251** und **272** isoliert wurde (Tabelle 4.8, # 8).

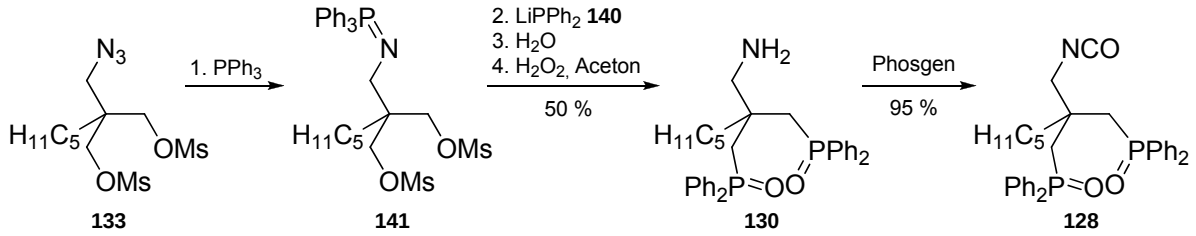
Während also alle Kontrollpolymerisationen wie erwartet erfolgreich verliefen, konnten bei den Polymerisationsversuchen mit den neuartigen, phosphanoxid-funktionalisierten Monomeren **196** und **254** zumeist weder Polymere noch Oligomere erhalten werden. Lediglich bei manchen Polymerisationsversuchen mit **196** konnten geringe Mengen an Oligomeren mit $n \leq 4$ bzw. polymere Produkte in Ausbeuten ≤ 3 % (≤ 7 mg) nachgewiesen werden. Die ^{13}C-NMR-Verschiebungen der Isocyanat-kohlenstoffatome der Monomere **196** und **254** liegen bei knapp 125 ppm und weichen damit nicht von den entsprechenden Verschiebungen der Vergleichs-monomere **260** und **64** ab. Somit scheinen keine elektronischen sondern eher sterische Gründe dafür verantwortlich zu sein, dass die neuartigen Monomere **196** und **254** sich als praktisch nicht polymerisierbar erwiesen. Da diese Ergebnisse vor dem Hintergrund der geplanten Anwendung der angestrebten Polyisocyanate nicht von präparativem Nutzen waren, wurden weitere Polymerisationsversuche mit den arylischen Monomeren eingestellt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten helikal chirale alkyl- bzw. arylsubstituierte Polyisocyanate mit Phosphanfunktionalität als *sergeant and soldier*-Copolymere synthetisiert werden und deren Eignung als Organokatalysatoren getestet werden. Primäres Ziel bestand in der Synthese der benötigten neuartigen, phosphanoxid-substituierten Isocyanatmonomere, welche die *soldier*-Funktion in den Copolymeren übernehmen sollten.

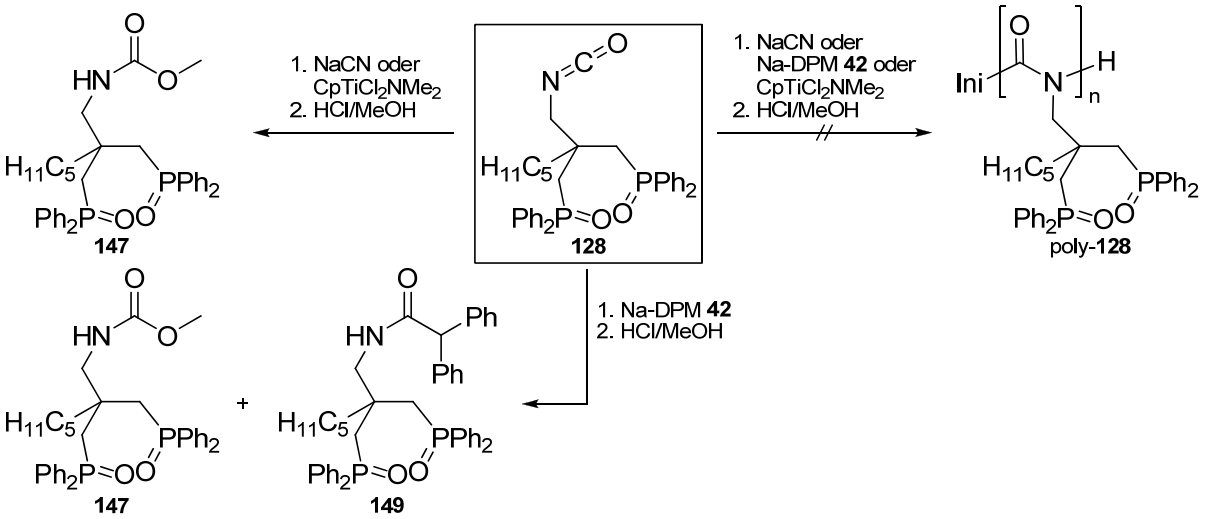
Im Hinblick auf alkylsubstituierte Monomere wurden folgende Ziele realisiert:

1. Die Synthese der Schlüsselverbindung **133** wurde optimiert. Ausgehend von dem literaturbekannten,[190] aus Heptanal **139** zugänglichen 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-heptanol **138** wurde das Dimesylazid **133** über fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 88 % synthetisiert, wobei alle literaturunbekannten Zwischenprodukte in elementaranalysenreiner Form erhalten werden konnten (vergleiche Kapitel 4.1.2, Seite 54ff).
2. Das Dimesylazid **133** konnte in einer vierschrittigen Eintopfreaktion mit 50%-iger Ausbeute erfolgreich zu dem Bisphosphanoxidamin **130** umgesetzt werden (Schema 5.1). Die Synthese des bislang literaturunbekannten hochfunktionalisierten Isocyanats **128** gelang anschließend durch Phosgenierung unter Schotten-Baumann-Bedingungen mit einer sehr guten Ausbeute von 95 % (Schema 5.1).



Schema 5.1: Erfolgreiche Synthese des neuen Isocyanats **128** aus dem Dimesylazid **133**.

3. Mit diesem Monomer wurden Versuche zur Homopolymerisation unter Verwendung dreier verschiedener Initiatoren (NaCN, Na-DPM, $CpTiCl_2NMe_2$) unternommen (siehe Kapitel 4.1.5, Seite 62ff). Allerdings konnte in keinem Fall das Polymer poly-**128** erhalten werden. Stattdessen wurde das Methylcarbamat **147** isoliert (Schema 5.2), woraus geschlossen wurde, dass das Monomer beim Abbruch der Reaktion mit methanolischer Salzsäure noch immer unverändert vorlag (vergleiche Schema 4.14, Seite 63). Im Falle von Na-DPM **42** als Initiator entstand aus dem Monomer **128** und dem Initiator quantitativ das Unimer **149**. Somit findet zwar der Initiationsschritt der Polymerisation statt, die Kettenpropagation ist aber – vermutlich aus sterischen Gründen – nicht möglich.



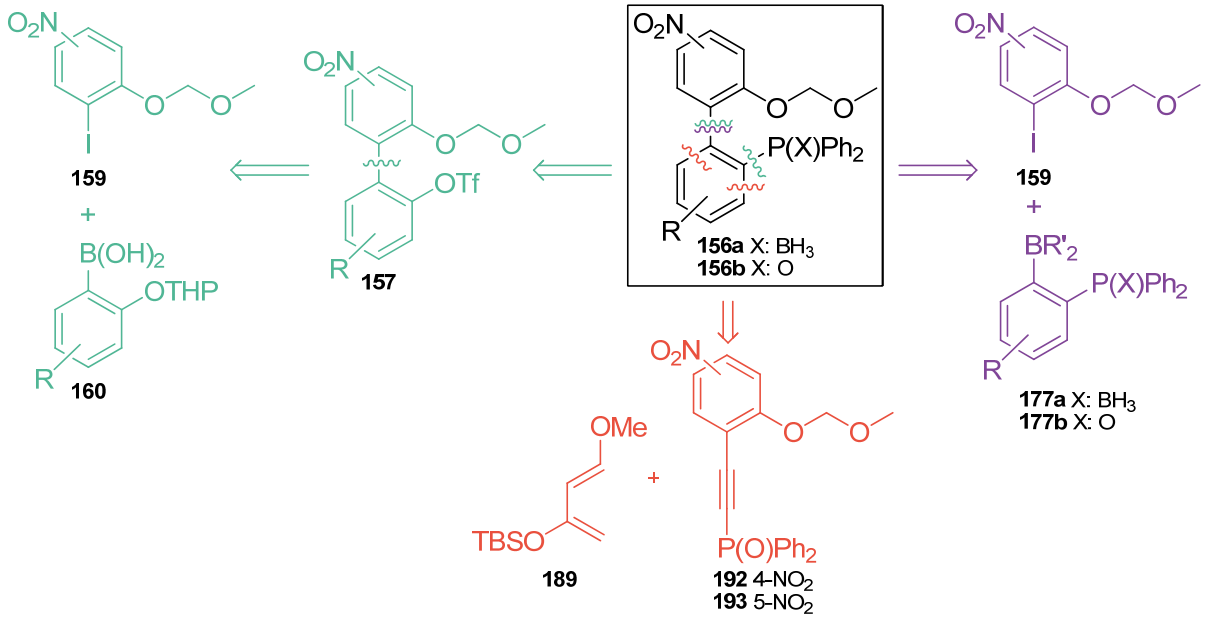
Schema 5.2: Nicht erfolgreiche Homopolymerisationsversuche mit dem neuen Monomer **128**.

4. Um den sterischen Anspruch zu reduzieren, wurde versucht, das Copolymer poly-**61**-*co*-**128** aus dem Monomer **128** und HIC **61** mit Natriumcyanid als Initiator herzustellen (siehe Kapitel 61, Seite 66). Jedoch konnten auch hier entgegen den Erwartungen lediglich die Methylcarbamate **147** und **146** isoliert werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden keine weiteren Polymerisationsversuche mit dem Isocyanat **128** vorgenommen.

Im Hinblick auf arylsubstiutierte Isocyanate wurden folgende Ziele realisiert:

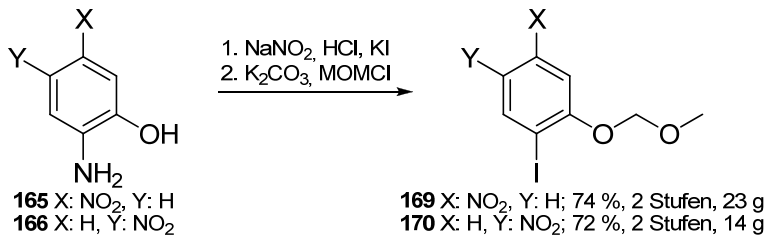
1. Zur Synthese der nitrosubstituierten biarylischen Schlüsselverbindungen **156** wurden drei verschiedene Retrosyntheseansätze entwickelt (Schema 5.3).



Schema 5.3: Übersicht über die Retrosyntheseansätze für die Schlüsselverbindungen **156** (R: H, *O*-Alkyl).

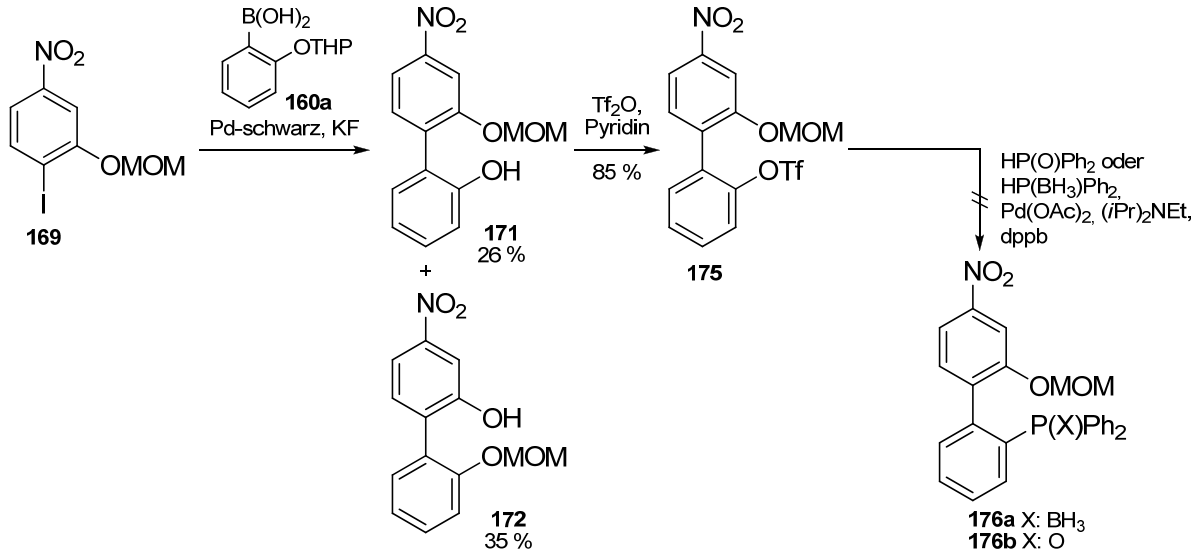
Eine erste Strategie (grün in Schema 5.3) sah den Aufbau des Biarylsystems durch eine Suzuki-Kupplung der THP-geschützten Boronsäure **160** mit den Iodnitrophenolen **159** vor. Die Phosphanfunktionalität sollte durch palladiumkatalysierte Substitution einer Triflatgruppe durch geeignete Phosphornukleophile eingeführt werden. Eine zweite Strategie (violett in Schema 5.3) beruhte auf der Suzuki-Kupplung einer bereits phosphansubstituierten Borkomponente **177** mit den Iodnitrophenolen **159** als Schlüsselschritt. Eine dritte Strategie (rot in Schema 5.3) sah vor, den zweiten Arylring durch Cycloadditionen der phosphansubstituierten Acetylene **192** und **193** mit geeigneten Dienen wie dem TBS-Danishefsky-Dien **189** de novo aufzubauen.

2. Die Synthese der für alle drei Strategien wichtigen literaturunbekannten Ausgangsverbindungen **169** und **170** gelang im Multigrammmaßstab in je zwei Stufen aus den kommerziell erhältlichen Aminonitrophenolen **165** bzw. **166** in zufriedenstellenden Ausbeuten von mehr als 70 % (Schema 5.4).



Schema 5.4: Zweistufige Synthese der MOM-geschützten Iodnitrophenole **169** und **170**.

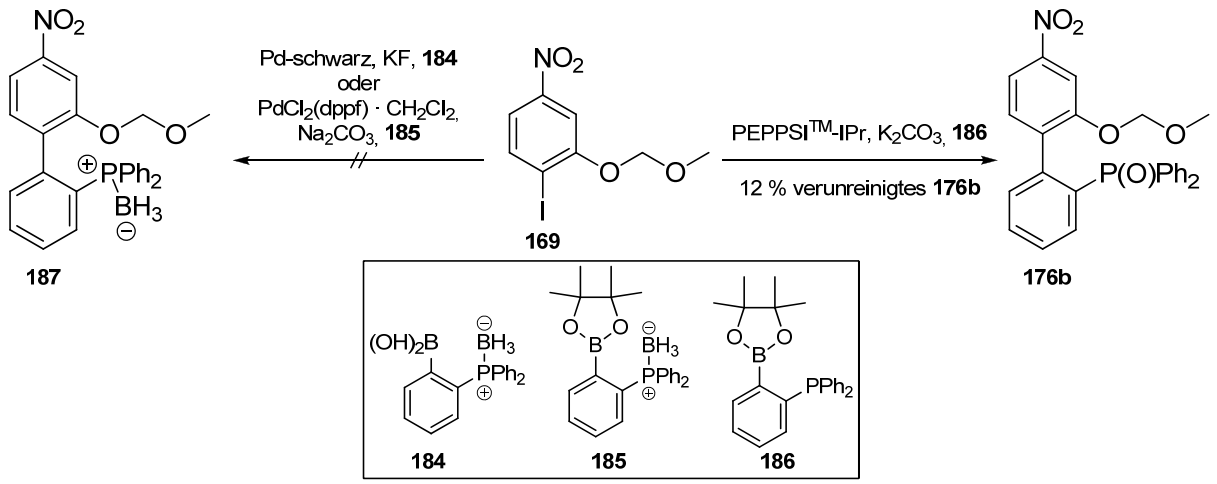
3. Die ligandenfreie Suzuki-Kupplung des Iodnitrophenols **169** mit der literaturbekannten THP-geschützten Boronsäure[203] **160a** fand erfolgreich statt (Schema 5.5). Es wurden jedoch neben lediglich 26 % des gewünschten Produkts **171** 35 % des Regioisomers **172** erhalten (mechanistischer Vorschlag siehe Schema 4.21, Seite 72).



Schema 5.5: Ligandenfreie Suzuki-Kupplung des Iodnitrophenols **169**, Umsetzung zum Triflat **175** sowie Versuch der Einführung der Phosphanfunktionalität.

4. Die Einführung der Triflatgruppe gelang mit sehr guter 85%-iger Ausbeute. Durch Umsetzungen mit einer Reihe unterschiedlicher Phosphornukleophile und Palladium(II)acetat/dppb konnte jedoch das gewünschte Phosphan **176** nicht erhalten werden.

5. Bezüglich der zweiten Retrosynthesestrategie wurden ausgehend von literaturbekanntem[208-211] (2-Bromophenyl)-diphenylphosphan **182** in guten bis sehr guten Ausbeuten mehrere neuartige phosphansubstituierte Boronsäurederivate **184**, **185** sowie **186** synthetisiert (vergleiche Kapitel 4.2.4, Seite 75ff). Die damit durchgeführten Kupplungsversuche sind in Schema 5.6 zusammengefasst.

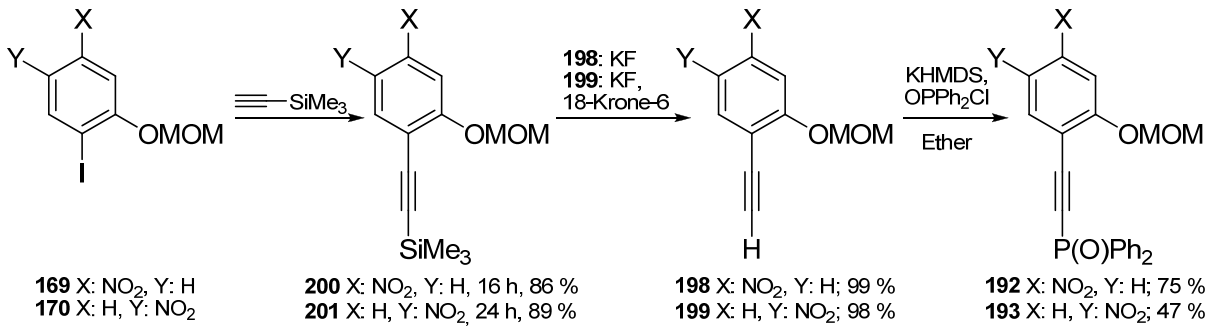


Schema 5.6: Kupplungsversuche mit den neuen phosphansubstituierten Boronsäurederivaten.

6. Mit Hilfe der ligandenfreien, durch Palladium-schwarz katalysierten Suzuki-Bedingungen konnte kein Kupplungsprodukt **187** aus dem MOM-geschützten Iodnitrophenol **169** und der phosphanboransubstituierten Boronsäure **184** erhalten werden. Ebenfalls nicht erfolgreich war $PdCl_2(dppf) \cdot CH_2Cl_2$ als Katalysator mit Natriumcarbonat als Base.

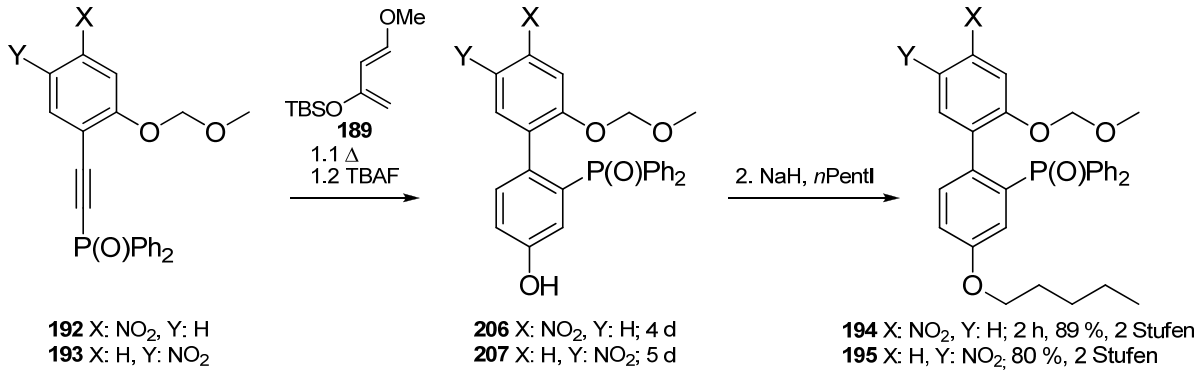
7. Durch Suzuki-Kupplung des Iodnitrophenols **169** mit dem Pinakolboronsäure-ester **186** unter Verwendung von PEPPSI™-IPr als Katalysator und Kaliumcarbonat als Base konnten schließlich erstmals 12 % des verunreinigten Kupplungsprodukts **176b** isoliert werden.

8. Für die dritte Synthesestrategie wurden die MOM-geschützten Iodnitrophenole **169** sowie **170** mit mehr als 85%-iger Ausbeute in einer Sonogashira-Reaktion mit TMS-Acetylen erfolgreich zu den Kupplungsprodukten **200** und **201** umgesetzt (Schema 5.7). Anschließend wurde die TMS-Schutzgruppe in fast quantitativer Ausbeute entfernt, wofür sich Kaliumfluorid (im Fall des Acetylens **201** unter 18-Krone-6-Zusatz) als optimal erwies. Die Acetylene **198** und **199** wurden unter optimierten Bedingungen mit KHMDS und Chlordiphenylphosphanoxid in Ether zu den neuartigen phosphansubstituierten Acetylenen **192** (75%) und **193** (47 %) umgesetzt, wobei jeweils im Überschuss eingesetztes Edukt reisoliert werden konnte.



Schema 5.7: Synthese der neuartigen phosphansubstituierten Acetylene **192** und **193**.

9. Durch Reaktion des TBS-Danishefsky-Diens **189** mit den phosphansubstituierten Acetylenen **192** und **193** konnte erfolgreich der zweite Arylring de novo aufgebaut werden (Schema 5.8). Die direkte Pentylierung der Rohprodukte aus **206** und **207** erwies sich als vorteilhaft, da hierdurch die Löslichkeit in nicht polaren Lösungsmitteln erheblich gesteigert wurde. Die pentylierten Produkte **194** und **195** konnten in sehr guten Ausbeuten von 89 % bzw. 80 % über zwei Stufen isoliert werden.

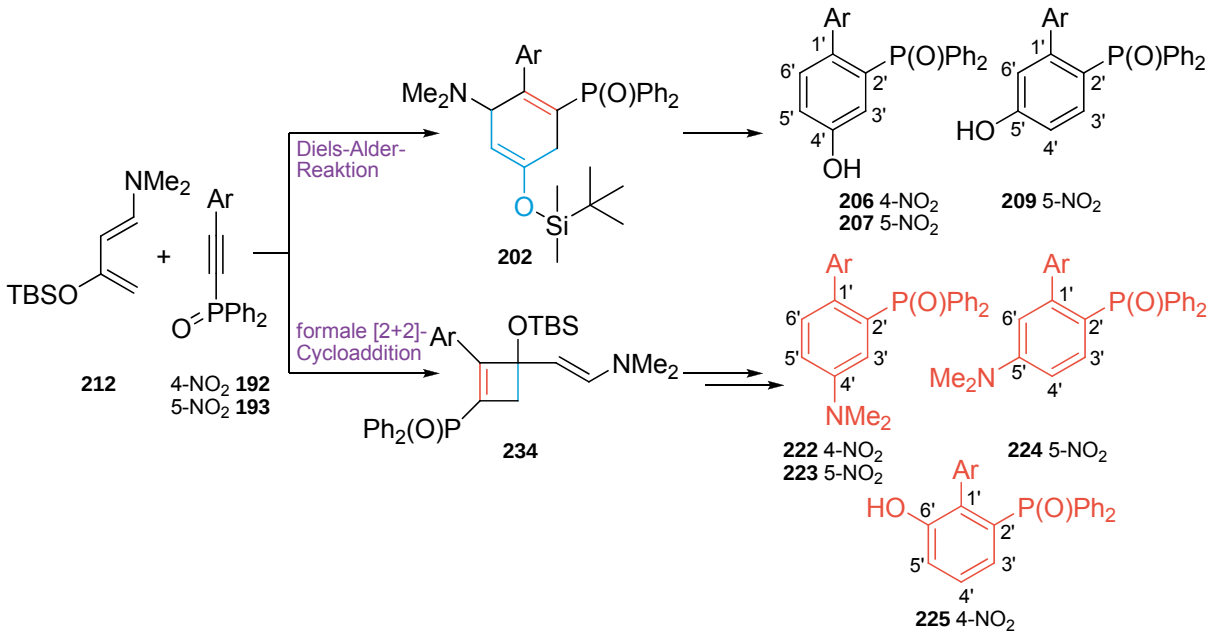


Schema 5.8: Erfolgreicher de novo Aufbau des zweiten Arylrings und direkt anschließende Pentylierung.

10. Auch die Reaktion des analogen TMS-Danishefsky-Diens **211** mit dem phosphansubstituierten Acetylen **192** und direkte Pentylierung lieferte hoch regioselektiv das Produkt **194** in 87 % Ausbeute über zwei Stufen (siehe Schema 4.36, Seite 87).

11. Für die Reaktionen mit Danishefsky-Dienen waren Reaktionszeiten von mehreren Tagen notwendig. Innerhalb deutlich kürzerer Zeit wurde der zweite Arylring alternativ mit Hilfe des reaktiveren, strukturell ähnlichen Rawal-Diens **212** aufgebaut, wobei jedoch Produkte erhalten wurden (rot in Schema 5.9), die nicht mit dem erwarteten Mechanismus einer [4+2]-Cycloaddition mit anschließender TBAF-

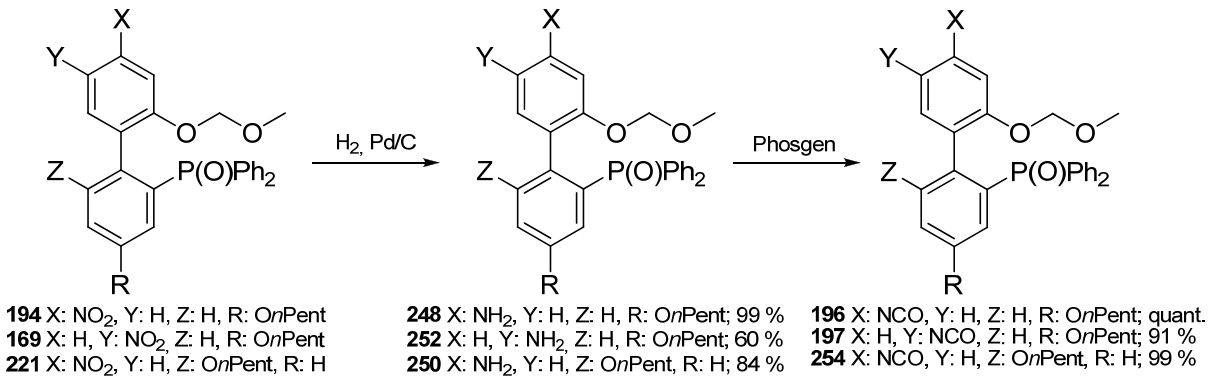
initialisierter Aromatisierung vereinbar sind (siehe Schema 4.33, Seite 84). Für die Entstehung dieser unerwarteten Produkte wurden neue Reaktionsmechanismen postuliert, die als Auftaktschritt eine formale [2+2]-Cycloaddition vorsehen (vergleiche Kapitel 4.2.8ff, Seite 84, besonders Schema 4.46 sowie Schema 4.47).



Schema 5.9: Produktspektrum der Reaktionen der Acetylene **192** und **193** mit dem Rawal-Dien **212** und mögliche Zwischenprodukte (rote Produkte: nicht kompatibel mit [4+2]-Cycloaddition).

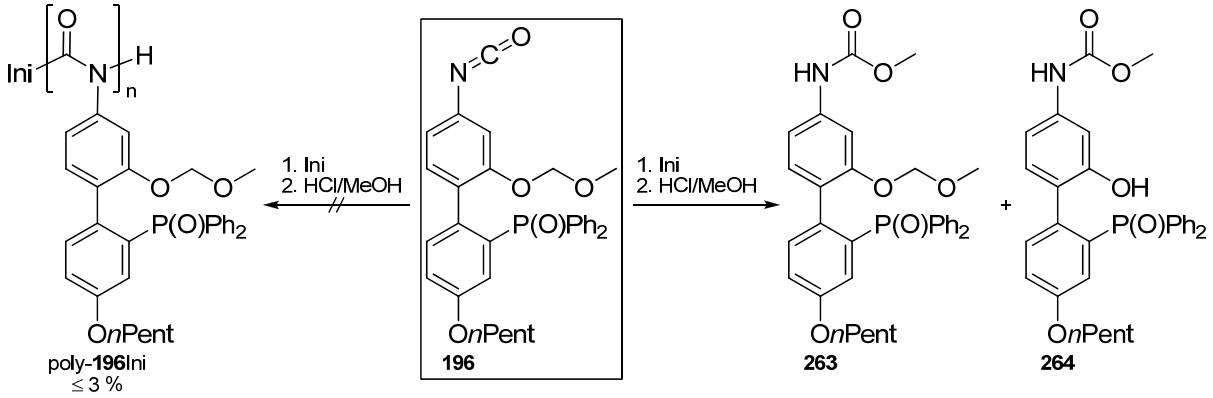
12. Durch DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei der Entstehung der Cyclobutenderivate wahrscheinlich um einen ionischen und nicht um einen konzertierten Mechanismus handelt (siehe Schema 4.48, Seite 96). Zusätzlich wurden zeitaufgelöste NMR-Untersuchungen der Reaktion zwischen dem Acetylen **192** und dem Rawal-Dien **212** durchgeführt, wobei die Bildung eines komplexen Produktgemischs beobachtet wurde, welches nicht abschließend analysiert werden konnte (siehe Kapitel 4.2.9, Seite 98ff). Genauere Untersuchungen erforderten den Einsatz ^{13}C-markierter Edukte, worauf an dieser Stelle verzichtet wurde.

13. Die Synthese einiger Isocyanate **196**, **197** und **254** gelang schließlich durch Reduktion der Nitroverbindungen mit Ausbeuten > 60 % und anschließende Umsetzung der Amine mit Phosgen unter Schotten-Baumann-Bedingungen mit sehr guten Ausbeuten > 90 % (Schema 5.10). So standen mehrere neuartige, hochfunktionalisierte Isocyanatmonomere für Polymerisationsversuche zur Verfügung.



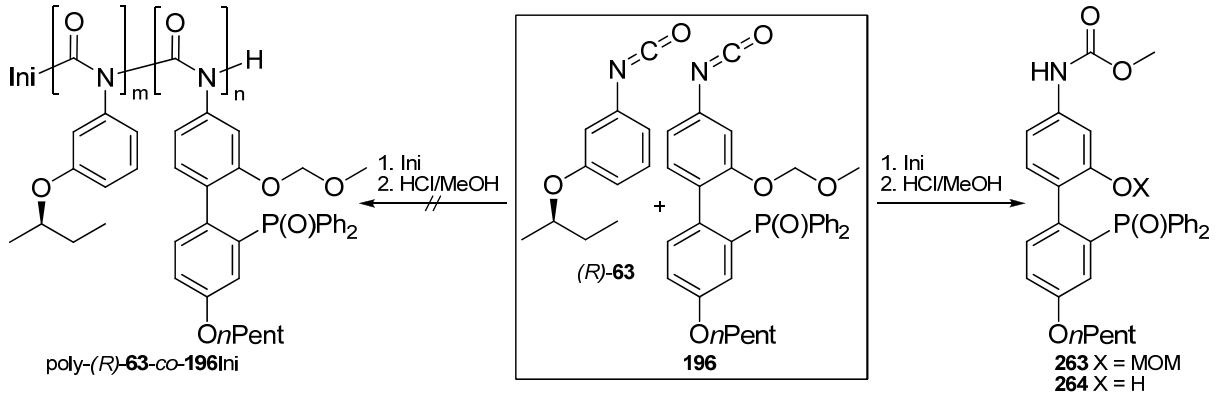
Schema 5.10: Fertigstellung der Synthese einiger arylsubstituierter Isocyanate.

14. Homopolymerisationsversuche des Isocyanats **196** wurden mit verschiedenen Initiatoren (Li-Pip, MeLi, Na-DPM, Li-DPEDA) unternommen (siehe Tabelle 4.7, Seite 115), wobei Na-DPM bisher vor allem für die Polymerisation von Alkylisocyanaten und Li-DPEDA für die Synthese von Polytriarylmethylmethacrylaten eingesetzt wurde (Schema 5.11). Zum Teil wurden neben den Methylcarbamaten **263** sowie **264** geringe Mengen an Oligomeren mit n ≤ 4 bzw. bei Initiation mit Na-DPM und Li-DPEDA Polymere in Ausbeuten ≤ 3 % erhalten.



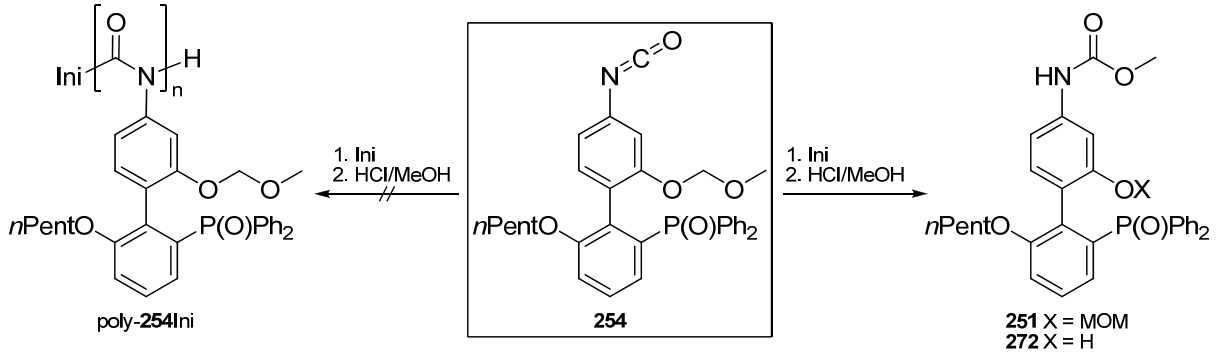
Schema 5.11: Nicht erfolgreiche Polymerisationsversuche mit dem neuen Isocyanat **196** (Ini: Li-Pip, MeLi, Na-DPM, Li-DPEDA).

15. Mit dem Isocyanat **196** wurden mit den Initiatoren Li-Pip und MeLi Copolymerisationsversuche mit dem *sergeant (R)*-**63** durchgeführt (siehe Tabelle 4.6, Seite 112). Es konnte jedoch in keinem Fall ein Polymer isoliert werden (Schema 5.12). Stattdessen wurden beim Abbruch der Reaktion mit methanolischer Salzsäure die Methylcarbamate **266** und **263** sowie das *sergeant*-Methylcarbamat **264** gebildet.



Schema 5.12: Nicht erfolgreiche Copolymerisationsversuche mit dem neuen Isocyanat **196** und dem *sergeant* **63** (Ini: Li-Pip, MeLi).

16. Mit dem arylischen Monomer **254** wurden mit verschiedenen Initiatoren Homopolymerisationsversuche durchgeführt (siehe Tabelle 4.8, Seite 120). Auch hier konnten keine Polymere erhalten sondern lediglich die Methylcarbamate **251** und **272** isoliert werden.



Schema 5.13: Nicht erfolgreiche Polymerisationsversuche mit dem Isocyanat **254** (Ini: Li-Pip, Na-DPM, Li-DPEDA).

Da diese Ergebnisse vor dem Hintergrund der geplanten Anwendung der angestrebten Polyisocyanate nicht von präparativem Nutzen waren, wurden weitere Polymerisationsversuche mit den arylischen Monomeren eingestellt. Katalysetests mit daraus generierten Polymeren waren nicht möglich.

17. Die neuartigen Biarylverbindungen wie **194** wiesen eine eingeschränkte Rotation um die Biarylachse auf (Abbildung 5.1). Durch temperaturabhängige NMR-Spektroskopie gelang mit Hilfe der Koaleszenzmethode anhand der Veränderung der Signale der MOM-Methylenprotonen eine Abschätzung der kinetischen Parameter für diesen Prozess (siehe Kapitel 4.2.10, Seite 101ff sowie Tabelle 4.5, Seite 104).

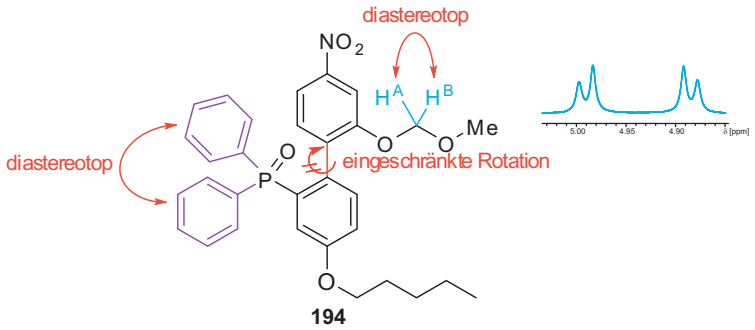
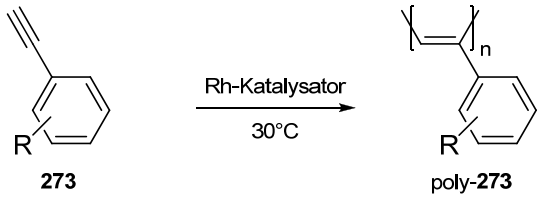


Abbildung 5.1: Verdeutlichung der eingeschränkten Rotation um die Biarylachse, Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums der Nitroverbindung **194** bei 300 K (DMSO-d_6, 500 MHz).

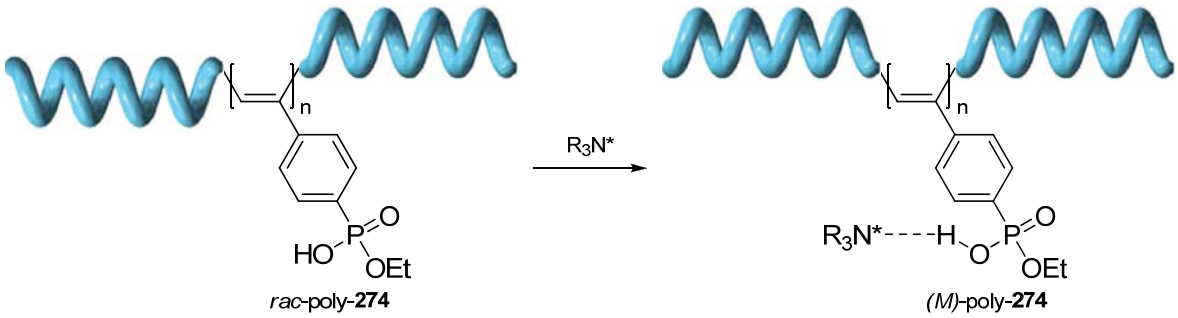
Vor dem Hintergrund der in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die Synthese phosphanfunktionalisierter helikal chiraler Polyisocyanate als Organokatalysatoren fallen einige Nachteile der verfolgten Strategie auf. Die benötigten Monomere sind hochfunktionalisiert und müssen aufwendig über viele Stufen synthetisiert werden. Erst nach erfolgter Synthese kann festgestellt werden, ob die Monomere überhaupt polymerisierbar sind. Im schlechtesten Fall – wie in dieser Arbeit – kann kein Polymer und damit kein Organokatalysator erhalten werden, so dass das ganze Projekt in diesem späten Stadium scheitert. Für die künftige Verfolgung des vorgestellten Katalysatorkonzepts wäre also der Einsatz helikal chiraler Polymerklassen wünschenswert, deren funktionalisierte Monomere sich in wenigen einfachen Stufen aufbauen lassen und anschließend zuverlässig polymerisiert werden können.

Eine interessante Alternative zu den Polyisocyanaten bilden Polyacetylene, die ebenfalls dynamische Helices ausbilden können. Die monomeren Acetylene wie **273** werden bei 30°C meist rhodiumkatalysiert polymerisiert, wobei ausschließlich die cis-transoidale Konfiguration stereoregulär erhalten wird (Schema 5.14).[245, 246] Die gegenüber der anionischen Polymerisation von Isocyanaten hohe Reaktionstemperatur bietet präparative Vorteile. Eine gute Toleranz des Rhodiumkatalysators gegenüber funktionellen Gruppen ist vorteilhaft und erlaubt eine breite Variation möglicher Monomere, die einfach synthetisch zugänglich sind. Die Polymere besitzen eine große konstitutionelle Stabilität und sind gut löslich.[246] Außerdem sind auch sterisch anspruchsvolle Monomere polymerisierbar, so dass keine Einschränkungen bezüglich des Substitutionsmusters des acetylentragenden Phenylrings bestehen.



Schema 5.14: Polymerisation von Acetylenen **273**.

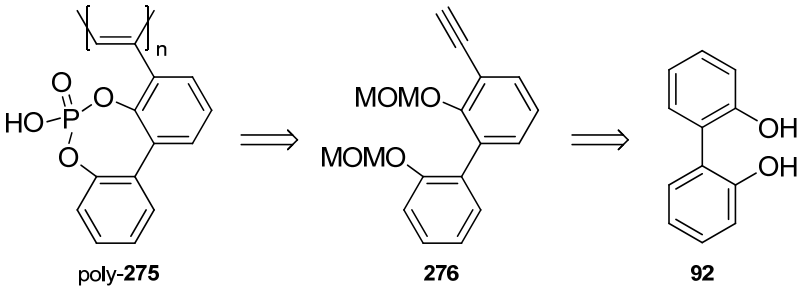
Neben den beschriebenen synthetischen Vorteilen besitzen Polyacetylene interessante makromolekulare Eigenschaften. So sind helikal chirale Polyacetylene wie poly-**274** beschrieben, deren Helixkonformation durch externe Einflüsse wie zum Beispiel chirale Amine geschaltet werden kann (Schema 5.15).[247-249]



Schema 5.15: Die Helixkonformation des racemischen phosphorsäuresubstituierten Polyacetylens *rac*-poly-**274** wird durch ein chirales Amin R_3N^* in eine einheitliche Konformation geschaltet.

Durch Zugabe des chiralen Amins R_3N^* zu dem racemischen Polymer *rac*-poly-**274** wird durch nicht kovalente Wechselwirkungen eine einheitliche Helixkonformation erzielt. Wird das chirale Amin gegen ein achirales ausgetauscht, liegt das Polymer weiterhin in der entsprechenden Konformation vor, es „erinnert“ sich an den durch das chirale Amin vorgegebenen Helixsinn. Außerdem existieren Beispiele für Polyacetylene mit chiralen Seitengruppen, die je nach Lösungsmittel die Windungsrichtung ihres Helixrückgrats ändern.[249, 250]

Durch Anbringung biarylischer Seitengruppen an ein Polyacetylenrückgrat wie in poly-**275** könnte das in der vorliegenden Arbeit verfolgte Konzept der Kontrolle von *atropos*-Biarylachsen durch ein helikal chirales Polymerrückgrat auf die Polymerklasse der Polyacetylene übertragen werden (Schema 5.16).



Schema 5.16: Mögliches Polyacetylen poly-**275** für die Anwendung als Organokatalysator.

Das Monomer **276** ist in vier einfachen Stufen aus Biphenol **92** zugänglich. Nach Freisetzung der Phenolgruppen kann das polymere Phosphorsäurederivat poly-**275** hergestellt werden.[133] Dieses bietet das Potential, über nicht-kovalente Wechselwirkungen mit chiralen Aminen eine einheitliche Helixkonformation auszubilden. Wenn nur ein Teil der Phosphorsäureestergruppen durch ein Amin blockiert ist, könnten die verbleibenden freien funktionellen Gruppen als chirale Brønstedsäuren organokatalytisch eingesetzt werden. Eine andere Möglichkeit wäre die partielle Veresterung der Phosphorsäureeinheiten mit einem chiralen Alkohol, um eine einheitliche Helixgängigkeit zu erreichen.

Aufgrund der in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnissse sollte die Synthese helikal chiraler phosphansubstituierter Polyisocyanate als Organokatalysatoren nicht weiter verfolgt werden. Wegen der beschriebenen präparativen Vorteile und der interessanten makromolekularen Eigenschaften der Polymerklasse der Polyacetylene erscheint es hingegen viel versprechend, das generelle Konzept des Einsatzes funktionalisierter helikal chiraler Polymere als Organokatalysatoren mit dieser Polymerklasse umzusetzen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Schutzgas

Als Schutzgas wurde Argon der Qualität 4.8 verwendet, welches zuvor durch Leiten über einen Kupferkatalysator von Sauerstoff und weiterhin durch Leiten über bzw. durch Blaugel, KOH-Plätzchen und Phosphorpentoxid mit Indikator (Sicapent®) von Wasser befreit wurde.

Wasserfreie Lösungsmittel

THF, Ether, Toluol und Benzol wurden von Natrium/Benzophenon abdestilliert, Dichlormethan von CaH_2, Aceton von Drierite® (97 % $Ca(SO_4)_2$, 3 % $CoCl_2$).

Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde entweder mit Hilfe einer Kanüle für 30 min Argon durch das Lösungsmittel geleitet oder die *freeze-pump-thaw*-Technik angewandt. Dabei wurden die Lösungsmittel in einem Schlenkkolben je dreimal in flüssigem Stickstoff eingefroren, der Gasraum im Drehschiebervakuum evakuiert, der Kolben verschlossen und die Lösungsmittel langsam aufgetaut.

Edukte und Reagenzien

Die verwendeten Edukte und Reagenzien wurden bei verschiedenen Anbietern (Acros Organics, Sigma-Aldrich, Fluka, Merck, ABCR, Grüssing, etc.) gekauft und entweder direkt eingesetzt oder vor der Verwendung nach Standardvorschriften gereinigt bzw. getrocknet.[251]

n-Butyllithium (*n*BuLi) wurde als etwa 2.5 M Lösung in *n*-Hexan verwendet.

Reaktionsführung

Reaktionen bei Temperaturen unter ca. –20°C wurden wenn nicht anders vermerkt in einem Ethanolbad durchgeführt. Zur Thermostatisierung diente ein Flex–Eintauchkühler der Firma Bioblock Scientific.

Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien

In einen ausgeheizten 10 ml Schlenkkolben wurde ungefähr 1 mmol (156.27 mg) Menthol exakt eingewogen, eine Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin hinzugefügt, in 3 ml abs. THF gelöst und die farblose Lösung auf 0°C abgekühlt. Aus einer tarierten Spritze wurde mit der Lösung des metallorganischen Reagenzes bis zum Farbumschlag nach rot titriert und durch Differenzwägung die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung ermittelt.

Aus dem Quotienten der eingewogenen Stoffmenge n an Menthol und der Masse m der benötigten Lösung ergibt sich der Gehalt T der Lösung:[252]

$$T\,(\text{metallorg. Verb.}) = \frac{n\,(\text{Menthol})}{m\,(\text{metallorg. Lösung})}$$

Dünnschichtchromatographie (DC)

Qualitative Dünnschichtchromatographie erfolgte auf Kieselgelfertigplatten SilG/UV_{254} mit einer Schichtdicke von 0.2 mm der Firma Machery Nagel & Co., Düren. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung erstellt, unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und anschließend optional mit 1%-iger Kaliumpermanganatlösung und durch Erhitzen mit einem Heißluftfön Bosch PHG 2 entwickelt. Zur Fixierung der Chromatogramme wurde überschüssiges Kaliumpermanganat in einem Wasserbad herausgelöst.

Flashsäulenchromatographie und Kieselgelfritten

Für die Flashsäulenchromatographie kamen Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH zum Einsatz. Als feste Phase wurde Kieselgel 60 (15-40 µm) der Firma Merck KGaA verwendet. Die Trennungen wurden bei einem Druck von 2.8 bis 3.0 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel durch Spülen mit Methanol, Essigester und Pentan konditioniert.

Bei geringen Trennproblemen wurde das Rohprodukt auf 100 g konditioniertes Kieselgel aufgetragen, das in einer Filterfritte vorgelegt wurde und mit Lösungsmittel in mehreren Fraktionen gespült.

Kugelrohrdestillation

Zur Destillation kleinerer bis mittlerer (bis ca. 20 ml) Flüssigkeitsmengen wurden Kugelrohrdestillationen (*bulb–to–bulb*) mit einem „Glass Oven B– 580“ der Firma Büchi durchgeführt. Der Vorlagekolben befand sich dabei in der Mitte der Anlage, wo auch die Temperaturmessung erfolgte. Der Auffangkolben wurde von außerhalb mit Eiswasser gekühlt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern AC 300, ARX 300 und DRX 500 der Firma Bruker BioSpin GmbH aufgenommen. Die Auswertung der 1D-NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe der Software WinNuts-NMR (Version 20001128) der Firma Acorn NMR Inc. 2D-NMR-Spektren wurden unter Zuhilfenahme der Software Topspin, Version 1.3 (PL 4) der Firma Bruker BioSpin GmbH ausgewertet.

Die jeweilige Messfrequenz, das verwendete Lösungsmittel und die Messtemperatur sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich bei den in $CDCl_3$ aufgenommenen ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard, während zur Kalibrierung der ^{31}P-Spektren 85%-ige wässrige Phosphorsäure (H_3PO_4) als externer Standard verwendet wurde. Wenn möglich, wurde am Signal des eingesetzten Lösungsmittels kalibriert:

$CDCl_3$	δ_{CHCl_3}	= 7.26 ppm,[253]	δ_{CDCl_3}	= 77.16 ppm,[253]
DMSO-d_6	$\delta_{(CD_2H)SO(CD_3)}$	= 2.50 ppm,[253]	$\delta_{(CD_3)SO(CD_3)}$	= 39.52 ppm,[253]
Toluol-d_8	$\delta_{(C_6H_5(CD_2H))}$	= 2.08 ppm,[254]	$\delta_{(C_6H_5(CD_3))}$	= 20.43 ppm.[254]

Die Feinstrukturen der Signale sind mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplett, „m“ für Multiplett, „dd“ für Doppeldublett, „br“ für breit usw. Die Lage der ^{13}C-Signale wurde den protonen-breitbandentkoppelten Spektren entnommen, wobei bei Phosphanoxiden falls nötig auf ^{31}P-entkoppelte Spektren zurückgegriffen wurde. Die Zuordnung der Signale wurde mit Hilfe von DEPT- und 2D-Spektren (HSQC, HMBC, 1,1-ADEQUATE[227]) erreicht. Falls die Zuordnung der Signale nicht möglich war oder auf eine Zuordnung verzichtet wurde, ist eine Liste der beobachteten Signale angegeben.

Die Zuordnung der ^{1}H- und ^{13}C-Signale der Phenylringe in Verbindungen des Typs $Ph_2P(O)R$ oder Ph_2PR erfolgte anhand ihrer ^{13}C-^{31}P-Kopplungskonstanten. Für

$Ph_2P(O)R$ dienten die ^{13}C-^{31}P-Kopplungskonstanten in Triphenylphosphanoxid als Vergleich:

$^1J_{C,P}$ = 104 Hz, $^2J_{C,P}$ = 10 Hz, $^3J_{C,P}$ = 12 Hz, $^4J_{C,P}$ = 2 Hz.[239]

Für Ph_2PR wurden die ^{13}C-^{31}P-Kopplungskonstanten in Triphenylphosphan als Vergleich herangezogen:

$^1J_{C,P}$ = 13 Hz, $^2J_{C,P}$ = 20 Hz, $^3J_{C,P}$ = 7 Hz, $^4J_{C,P}$ = 0.3 Hz.[239]

Konnten bei diastereotopen Phenylringen in Verbindungen des Typs $Ph_2P(O)R$ oder Ph_2PR die einzelnen Spinsysteme nicht eindeutig identifiziert werden, sind den Signalen jeweils beide möglichen Atomnummern zugeordnet (X/X').

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

FT-IR-Spektren wurden mit dem Gerät Paragon 1000 PC der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Pressling oder als Film auf einem NaCl-Kristall vermessen.

Massenspektrometrie (MS)

ESI-MS-Spektren wurden mit einem Bruker-Franzen Esquire LC Massenspektrometer, EI-MS-Spektren mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste MS-Spektren mit einem Finnigan GCQ GC-MS-System aufgenommen.

Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden mit Hilfe eines C,H,N-Analysenapparates Vario EL III der Firma Elementar durchgeführt.

Schmelzpunkte (Smp.)

Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur SG 2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik bestimmt und sind unkorrigiert.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie wurden HPLC-Pumpen der Firma JASCO (PU-980, Intelligent HPLC Pump), ein UV Detektor der Firma JASCO (UV-975, Intelligent UV-VIS Detector) und ein OR-Detektor der Firma JASCO (OR-990, Chiral Detector) verwendet.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

GPC–Messungen wurden mit den Pumpen und Detektoren der HPLC durchgeführt: Säulen MZ–Gel Sdplus 10E3Å und 10E5Å der Firma MZ–Analysentechnik im Ofen (30°C) für THF. Als Probe wurde 1 mg Polymer, gelöst in 0.2 ml THF (ein Tropfen Toluol pro 10 ml THF als interne Referenz) verwendet. Fluss: 0.1 ml/min (Druck: 10 bar). UV–Detektor: 254 nm für Polymere. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm PSS Win–GPC, Version 5403.

Polydispersität *(PDI)*

Die Polydispersitätsindices (*PDI*) der Polyisocyanate wurden durch GPC–Untersuchung bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte gegen kommerzielle Polystyrol-standards (PS-Std.) der Firma Macherey–Nagel mit folgenden Molmassen ([g/mol]): 1660, 5000, 9860, 28500, 76600, 186000, 426600, 1226000.

$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

Laborjournalnummern

Die Laborjournalnummern NZ-### sind den entsprechenden Versuchsbe-schreibungen vorangestellt. Bei Reaktionssequenzen sind aufeinander folgende Laborjournalnummern angegeben (NZ-###-###).

6.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Durchführung einer anionischen Polymerisation (AAV1)

Vorbereitung

Bei der Durchführung anionischer Polymerisationen muss auf strengen Feuchtigkeitsausschluss geachtet werden. Daher wurden alle Schliffe der Schlenkline vor Beginn der Versuche frisch gefettet und alle benötigten Glasapparaturen mit Hilfe des Bunsenbrenners gründlich ausgeheizt und anschließend mit Argon geflutet.

Präparation der NaCN-Initiatorlösung

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wurde NaCN über Nacht im Vakuum bei 120°C getrocknet. Anschließend wurde der mit einem Glasstopfen verschlossene Schlenkkolben in die Glovebox eingeschleust. Dort wurden 10 mg NaCN mit 10 ml entgastem, über Molsieb 5 Å gelagertem abs. DMF versetzt und über Nacht stehen gelassen. So entsteht eine gesättigte Lösung von NaCN in DMF, welche laut Literatur[82] eine Konzentration von 0.68 % bzw. 0.132 mmol/ml besitzt. Die benötigte Menge der NaCN-Initiatorlösung wurde in der Glovebox in einer Spritze abgemessen und unmittelbar vor ihrer Verwendung ausgeschleust.

Präparation der Na-DPM-Initiatorlösung

Nach einer Literaturvorschrift[255] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 25 ml Spitzschlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 1.00 g (7.83 mmol, 1.2 Äq.) Naphthalin **151** in 10 ml abs. THF gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden 150 mg (6.53 mmol, 1.0 Äq.) mit abs. THF gewaschenes Natrium gegeben, wobei sehr schnell eine Dunkelgrünfärbung auftrat. Nach 18 h Rühren bei Raumtemperatur wurde zweimal mit flüssigem Stickstoff eingefroren und entgast (*freeze-pump-thaw*). Anschließend wurden 8 ml dieser Lösung in einen ausgeheizten 25 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum überführt und mit 5 ml abs. THF verdünnt. Dann wurden 879 mg (5.23 mmol, 1.0 Äq. bezogen auf Na-Naph **44**) Diphenylmethan **152** zugegeben und die dunkelgrüne Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie sich dunkelrot verfärbte. Um eine bessere Handhabung zu gewährleisten wurde diese Lösung nochmals mit abs. THF verdünnt. (Die zunächst präparierte Na-Naph-Lösung ist bei Raumtemperatur einige Tage stabil.)

Präparation der Li-DPEDA-Initiatorlösung

In einen ausgeheizten, mit Argon gefluteten 25 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum wurden ca. 100 mg (1 Äq.) DPEDA **76** genau eingewogen. Dann wurde aus ca. 5 ml abs. Benzol gefriergetrocknet und der zurückbleibende Feststoff in 6 ml abs. THF gelöst. Bei 0°C wurden in einem weiteren ausgeheizten, mit Argon gefluteten 25 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 3 ml *n*BuLi-Lösung mit 9 ml abs. THF verdünnt und von dieser Lösung der Titer bestimmt. Anschließend wurde von dieser Lösung genau 1 Äq. zu der auf 0°C abgekühlten DPEDA-Lösung gegeben. Dabei verfärbte sich die Lösung dunkelgrün. Nach 5 min Rühren bei 0°C wurde diese Lösung von Li-DPEDA **270** als Initiatorlösung verwendet.

Präparation der Li-Pip-Initiatorlösung

In einer ausgeheizten Minidestillationsapparatur wurde Piperidin über CaH_2 für 2 h im Vakuum zum Rückfluss erhitzt und anschließend abdestilliert. In Modifikation einer Literaturvorschrift[90, 134] wurde unmittelbar vor der Polymerisation die Li-Pip-Initiatorlösung hergestellt. Dazu wurden in einen ausgeheizten 25 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum ca. 0.17 ml (1.7 mmol) Piperidin genau eingewogen. Dann wurde mit 10 ml abs. THF verdünnt und mit einer Lösung von *t*BuLi (1.5 oder 1.7 M in *n*-Hexan, ca. 1.0 – 1.3 ml) titriert, bis die gelbe Farbe der Lösung bestehen blieb. Die Konzentration *c* der Initiatorlösung ergibt sich nach:

$$c(\text{Li–Pip}) = \frac{n(\text{Piperidin})}{10\,\text{ml} + V(t\text{BuLi})}$$

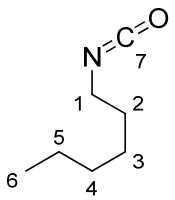
Polymerisation

In einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 25 ml Schlenkkolben mit langem Hals, Magnetrührstäbchen und Septum wurde das Monomer (bei Copolymerisationen eine Mischung der Monomere) in abs. THF gelöst und in einem Kältebad auf die angegebene Temperatur abgekühlt. Zum Start der Polymerisation wurde die Initiatorlösung mit Hilfe einer Spritze durch das Septum zugegeben, indem sie langsam an der Kolbeninnenwand in die Reaktionslösung herunterlaufen gelassen wurde.

Abbruch der Polymerisation und Aufarbeitung

Zum Abbruch der Polymerisation wurden nach Ablauf der angegebenen Reaktionszeit 10 Äq. bezüglich des Initiators 0.1 M methanolische HCl (hergestellt aus Methanol und Acetylchlorid) zugegeben und für die angegebene Zeit bei der angegebenen Reaktionstemperatur gerührt. Anschließend wurde die noch kalte Reaktionsmischung rasch auf ca. 100 ml gerührtes Methanol gegossen. Trat dabei ein Niederschlag auf, wurde dieser abzentrifugiert (4000 U/min für 15 min). Zur Entfernung möglicher kurzkettiger Verunreinigungen wurde der so erhaltene Feststoff nochmals in etwas THF gelöst, erneut aus Methanol ausgefällt, zentrifugiert, im Vakuum getrocknet und anschließend per GPC analysiert. Aus dem Zentrifugat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand ebenfalls analysiert. Trat schon beim Gießen der Reaktionsmischung in Methanol kein Niederschlag auf, wurde das Lösungsmittel direkt im Vakuum entfernt und der Rückstand spektroskopisch untersucht.

6.3 Synthese von *n*-Hexylisocyanat 61



61

NZ-036

In Anlehnung an die Literatur[69] wurden in einer 250 ml Schotten-Baumann-Flasche 506 mg (5.0 mmol, 1.0 Äq.) *n*-Hexylamin **145** in 50 ml Chloroform gelöst. Dann wurden 50 ml gesättigte $NaHCO_3$-Lösung zugegeben. Zu dem stark gerührten Zweiphasensystem wurden mit Hilfe einer Spritze in einer Portion 5.3 ml (10.0 mmol, 2.0 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20 % in Toluol) gegeben und ein Blasenzähler aufgesetzt. Für 10 min war eine starke Gasentwicklung zu beobachten.

Zur Aufarbeitung wurde nach 10 min starkem Rühren die organische Phase abgetrennt und direkt auf Magnesiumsulfat gegeben. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit je etwa 10 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 596 mg (94 %) Produkt **61** als farbloses Öl erhalten wurden. Dieses wurde über CaH_2 gelagert und bei Bedarf mit Hilfe einer Kugelrohrdestille frisch destilliert.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.907 (t, 6-H_3), 1.25-1.44 (m, 3-H_2, 4-H_2, 5-H_2), 1.56-1.67 (m, 2-H_2), 3.291 (t, 1-H_2) ppm.
$^3J_{5,6}$ = 6.9 Hz, $^3J_{1,2}$ = 6.7 Hz.

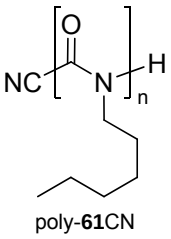
^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.11 (6-C), 22.66, 26.36, 31.29, 31.44, 43.15 (1-C), 122.10 (7-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2270 (N=C=O) cm^{-1}.

Sdp. = 82°C (33 mbar).

6.4 Kontrollpolymerisationen mit *n*-Hexylisocyanat 61

6.4.1 Synthese von Poly-*n*-hexylisocyanat poly-61CN mit NaCN als Initiator



NZ-072

Nach AAV1 wurden 240 mg (1.887 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes HIC **61** in 11 ml abs. THF mit 0.28 ml (0.038 mmol, 0.02 Äq.) einer gesättigten NaCN-Lösung (0.136 mmol/ml in abs. DMF) bei -95°C umgesetzt. Nach 20 h Rühren wurden 3.8 ml (0.377 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 15 ml Methanol pipettiert. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Gefriertrocknung aus 2 ml Benzol wurden 108 mg (45 %) Produkt poly-**61**CN als weißer Feststoff erhalten.

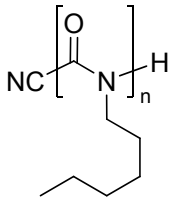
GPC (THF, PS-Std.): M_w = 65700 g/mol, M_n = 42400 g/mol, M_p = 75600 g/mol; *PDI* = 1.55.

NZ-079

Nach AAV1 wurden 240 mg (1.887 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes HIC **61** in 11 ml abs. THF mit 0.28 ml (0.038 mmol, 0.02 Äq.) einer gesättigten NaCN-Lösung (0.136 mmol/ml in abs. DMF) bei -95°C umgesetzt. Nach 20 h Rühren wurden 3.8 ml (0.377 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 35 ml Methanol pipettiert. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Gefriertrocknung aus 5 ml Benzol wurden 154 mg (64 %) Produkt poly-**61**CN als weißer Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 51000 g/mol, M_n = 33500 g/mol, M_p = 51900 g/mol; *PDI* = 1.52.

6.4.2 Synthese von Poly-*n*-hexylisocyanat poly-61CN mit NaCN als Initiator in Anwesenheit von Triphenylphosphanoxid



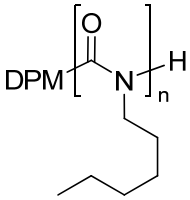
poly-**61**CN

NZ-090

In Anwesenheit von 136 mg (0.487 mmol, 0.25 Äq.) Triphenylphosphanoxid wurden nach AAV1 248 mg (1.950 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes HIC **61** in 11 ml abs. THF mit 0.29 ml (0.039 mmol, 0.02 Äq.) einer gesättigten NaCN-Lösung (0.136 mmol/ml in abs. DMF) bei -95°C umgesetzt. Nach 20 h Rühren wurden 3.9 ml (0.390 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 50 ml Methanol pipettiert. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Gefriertrocknung aus 2.5 ml Benzol wurden 105 mg (42 %) Produkt poly-**61**CN als weißer Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 58700 g/mol, M_n = 39900 g/mol, M_p = 66800 g/mol; PDI = 1.47.

6.4.3 Synthese von Poly-*n*-hexylisocyanat poly-61DPM mit Na-DPM 42 als Initiator



poly-**61**DPM

NZ-260

Nach AAV1 wurden 250 mg (1.966 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes HIC **61** in 2 ml abs. THF mit 0.10 ml (0.039 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.377 mmol/ml in abs. THF) bei -97°C umgesetzt. Nach 1 h Rühren, wobei etwas roter Feststoff entstand, wurden 9.8 ml (0.983 mmol, 0.5 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert,

nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 88 mg (35 %) Produkt poly-**61**DPM als weißer Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 119300 g/mol, M_n = 51200 g/mol, M_p = 97200 g/mol; *PDI* = 2.33.

NZ-266

Nach AAV1 wurden 290 mg (2.280 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes HIC **61** in 2 ml abs. THF mit 0.34 ml (0.023 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.133 mmol/ml in abs. THF) bei -94°C umgesetzt. Nach 5 min Rühren wurden 11.4 ml (1.140 mmol, 0.5 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 162 mg (56 %) Produkt poly-**61**DPM als weißer Feststoff erhalten.

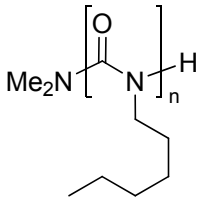
GPC (THF, PS-Std.): M_w = 75500 g/mol, M_n = 38900 g/mol, M_p = 78700 g/mol; *PDI* = 1.94.

NZ-277

Nach AAV1 wurden 145 mg (1.140 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes HIC **61** in 2 ml abs. THF mit 0.17 ml (0.023 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.133 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Nach 5 min Rühren wurden 2.3 ml (0.228 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 15 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 103 mg (71 %) Produkt poly-**61**DPM als weißer Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 11000 g/mol, M_n = 7800 g/mol, M_p = 8000 g/mol; *PDI* = 1.42.

6.4.4 Synthese von Poly-*n*-hexylisocyanat poly-61NMe$_2$ mit CpTiCl$_2$NMe$_2$ als Katalysator



poly-**61**NMe$_2$

NZ-254

In Anlehnung an die Literatur[98] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 26.9 mg (0.118 mmol, 0.02 Äq.) CpTiCl$_2$NMe$_2$[256] vorgelegt und mit 0.2 ml abs. THF versetzt. Mit Hilfe einer Spritze wurden 750 mg (5.900 mmol, 1.0 Äq.) HIC **61** zugegeben. Das Septum wurde gegen einen Glasstopfen getauscht und zusätzlich mit Parafilm abgedichtet. Bei geschlossenem Hahn wurde 41 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die gelbe Reaktionsmischung immer viskoser und schließlich gar nicht mehr rührbar wurde.
Zum Abbruch der Reaktion wurde der Kolben geöffnet und 20 ml THF/MeOH = 19:1 zugegeben. Dann wurde auf 100 ml gerührtes Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 370 mg (27 %) Produkt poly-**61**NMe$_2$ als bräunlicher Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 16500 g/mol, M_n = 11900 g/mol, M_p = 17400 g/mol; PDI = 1.39.

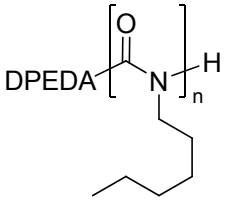
NZ-280

In Anlehnung an die Literatur[98] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 13.4 mg (0.059 mmol, 0.01 Äq.) CpTiCl$_2$NMe$_2$[256] vorgelegt und mit 0.2 ml abs. THF versetzt. Mit Hilfe einer Spritze wurden 750 mg (5.897 mmol, 1.0 Äq.) HIC **61** zugegben. Das Septum wurde gegen einen Glasstopfen getauscht und zusätzlich mit Parafilm abgedichtet. Bei geschlossenem Hahn wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei die orange Reaktionsmischung immer viskoser und schließlich gar nicht mehr rührbar wurde. Zum Abbruch der Reaktion wurde der Kolben geöffnet und 20 ml THF/MeOH = 19:1

zugegeben. Dann wurde auf 100 ml gerührtes Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 413 mg (55 %) Produkt poly-**61**NMe_2 als weißer Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 18300 g/mol, M_n = 12400 g/mol, M_p = 21000 g/mol; PDI = 1.47.

6.4.5 Synthese von Poly-*n*-hexylisocyanat poly-61DPEDA mit Li-DPEDA 270 als Initiator



poly-**61**DPEDA

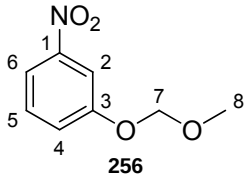
NZ-290

Nach AAV1 wurden 249 mg (1.958 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes HIC **61** in 2 ml abs. THF mit 0.58 ml (0.039 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-DPEDA-Lösung (0.068 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Bereits nach 30 min Rühren war ein weißer Feststoff ausgefallen, so dass die Reaktionsmischung nur noch schwer rührbar war. Nach insgesamt 3 h Rühren wurden 3.9 ml (0.392 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, weitere 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 87 mg (36 %) Produkt poly-**61**DPEDA als weißer Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 220100 g/mol, M_n = 49300 g/mol, M_p = 112200 g/mol; PDI = 4.46.

6.5 Synthese von 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat 64

6.5.1 Synthese von 1-Methoxymethyl-3-nitrophenol 256



256

NZ-215

Nach der Literatur[134] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben mit Septum und Magnetrührstäbchen 15.0 g (107.8 mmol, 1.0 Äq.) 3-Nitrophenol **255** in 250 ml abs. Aceton gelöst. 29.8 g (215.6 mmol, 2.0 Äq.) K_2CO_3 wurden zugefügt und die sich orange verfärbende Suspension bei Raumtemperatur eine Stunde heftig gerührt. Zu der auf 0°C abgekühlten Reaktionsmischung wurden anschließend mit Hilfe einer Spritze 12.3 ml (161.7 mmol, 1.5 Äq.) Methoxymethylchlorid gegeben. Es wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 18 h bei dieser Temperatur gerührt.

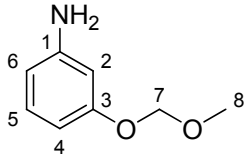
Zur Aufarbeitung wurde die Suspension filtriert und das Lösungsmittel des gelben Filtrats im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Ether und Wasser versetzt und nach Trennung der Phasen noch zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten gelben organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dadurch wurden 19.2 g (97 %) Produkt **256** als gelbe Flüssigkeit erhalten.

$\mathbf{R_F}$ = 0.42 (PE/EE = 2:1).

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.495 (s, 8-H_3), 5.241 (s, 7-H_2), 7.351 (ddd, 4-H), 7.437 (ddd, 5-H), 7.867 (ddd, 6-H), 7.892 (ddd, 2-H) ppm.

$^3J_{4,5}$ = 8.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.8 Hz, $^4J_{2,4}$ = 2.4 Hz, $^4J_{2,6}$ = 2.2 Hz, $^4J_{4,6}$ = 1.1 Hz, $^5J_{2,5}$ = 0.5 Hz.

6.5.2 Synthese von 3-Methoxymethyloxyphenylamin 258



258

NZ-216

Nach der Literaturvorschrift[134] wurden in zwei 500 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Glasstopfen jeweils die Hälfte von 19.2 g (104.7 mmol, 1 Äq.) 1-Methoxymethyl-3-nitrophenol **256** in je 250 ml THF gelöst. Im Argongegenstrom wurde jeweils die Hälfte von 557 mg (0.52 mmol, 0.005 Äq.) Pd/C (10 %) zugegeben und je ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon aufgesetzt. Durch mehrfaches Evakuieren und Fluten mit Wasserstoff wurde Argon gegen Wasserstoff ausgetauscht und danach die Reaktionsmischungen bis zum vollständigen Umsatz 65 h bei Raumtemperatur heftig gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde über Celite filtriert, wobei mit Dichlormethan nachgespült wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das gelbe Rohprodukt mit Hilfe einer Mikrodestille zur Aufreinigung destilliert, wodurch 15.1 g (94 %) Produkt **258** als farblose Flüssigkeit erhalten wurden.

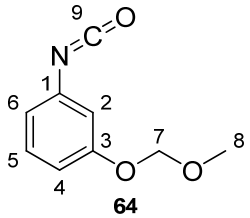
$\mathbf{R_F}$ = 0.24 (PE/EE = 2:1).

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.475 (s, 8-H_3), 3.663 (s, br, NH_2), 5.138 (s, 7-H_2), 6.340 (ddd, 6-H), 6.395 (ddd, 2-H), 6.445 (ddd, 4-H), 7.056 (ddd, 5-H) ppm.
$^3J_{4,5}$ = 8.1 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.9 Hz, $^4J_{2,4}$ = 2.3 Hz, $^4J_{2,6}$ = 2.2 Hz, $^4J_{4,6}$ = 0.9 Hz, $^5J_{2,5}$ = 0.4 Hz.

^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.03 (8-C), 94.45 (7-C), 103.25 (2-C), 106.45 (6-C), 109.04 (4-C), 130.21 (5-C), 147.92 (1-C), 158.52 (3-C) ppm.

Sdp. = 105-110°C (0.1 mbar).

6.5.3 Synthese von 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat 64



64

NZ-LA-012

In Anlehnung an die Literatur[69] wurden in einer 250 ml Schotten-Baumann-Flasche 1.0 g (6.5 mmol, 1.0 Äq.) 3-Methoxymethyloxyphenylamin **258** in 65 ml Chloroform gelöst. Dann wurden 65 ml gesättigte $NaHCO_3$-Lösung zugegeben. Zu dem stark gerührten Zweiphasensystem wurden mit Hilfe einer Spritze in einer Portion 6.9 ml (13.1 mmol, 2.0 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20 % in Toluol) gegeben und ein Blasenzähler aufgesetzt. Für 10 min war eine starke Gasentwicklung zu beobachten.

Zur Aufarbeitung wurde nach 30 min starkem Rühren die organische Phase abgetrennt und direkt auf Magnesiumsulfat gegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je etwa 20 ml Chloroform extrahiert und etwas trockenes Kieselgel zur weiteren Trocknung zugegeben. Die organischen Phasen wurden filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mit Hilfe einer Kugelrohrdestille zur Aufreinigung destilliert, wodurch 952 mg (65 %) Produkt **64** als farbloses Öl erhalten wurden. Dieses wurde über CaH_2 gelagert und bei Bedarf mit Hilfe einer Kugelrohrdestille frisch destilliert.

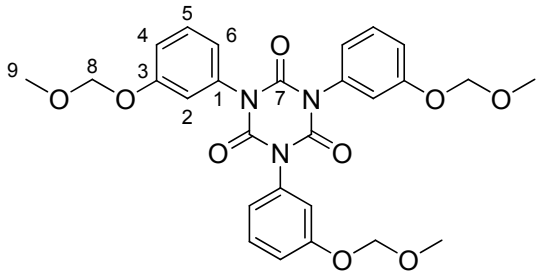
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.477 (s, 8-H_3), 5.157 (s, 7-H_2), 6.744 (ddd, 6-H), 6.789 (ddd, 2-H), 6.877 (ddd, 6-H), 7.212 (ddd, 5-H) ppm.
$^3J_{4,5}$ = 8.4 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.9 Hz, $^4J_{2,4}$ = 2.4 Hz, $^4J_{2,6}$ = 2.0 Hz, $^4J_{4,6}$ = 0.9 Hz, $^5J_{2,5}$ = 0.4 Hz.

^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.20 (8-C), 94.54 (7-C), 112.96 (2-C), 113.94 (4-C), 118.42 (6-C), 124.92 (9-C), 130.30 (5-C), 134.51 (1-C), 158.19 (3-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2267 (N=C=O) cm^{-1}.

Sdp. = 145°C (29 mbar).

6.6 Synthese des Trimers 268



268

NZ-211

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[134] wurden in einem 10 ml Kolben 50 mg (0.279 mmol, 1.0 Äq.) poly-**64** in 2 ml THF fast vollständig gelöst. Dann wurden 4 ml Methanol zugefügt, wodurch das Polymer wieder ausfiel. Nach Zugabe einer Spatelspitze Natriummethanolat wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach wenigen Minuten war das Gemisch deutlich klarer als anfangs. Zur Beendigung der Reaktion wurde zu der klaren Lösung ein Tropfen Wasser gegeben und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 48 mg (96 %) Produkt **268** als weißes Glas erhalten wurden.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.471 (s, 9-H_3), 5.180 (s, 8-H_2), 7.033 (ddd, 6-H), 7.09-7.10 (m, 2-H), 7.110 (ddd, 4-H), 7.385 ("td", 5-H) ppm.
$^{3}J_{4,5}$ = 9.0 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 7.9 Hz, $^{3}J_{2,4}$ = 2.4 Hz, $^{3}J_{2,6}$ = 2.0 Hz, $^{3}J_{2,5}$ = 1.1 Hz, $^{3}J_{4,6}$ = 1.0 Hz.

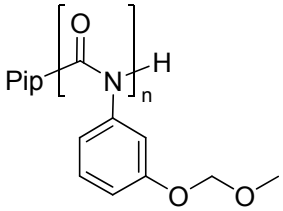
^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.24 (9-C), 94.73 (8-C), 116.60 (2-C), 117.56 (4-C), 121.90 (6-C), 130.09 (5-C), 134.53 (1-C), 148.54 (7-C), 158.17 (3-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 537 (3, $[M]^+$), 505 (81, $[M - OCH_3 + 1]^+$), 461 (9, $[C_{24}H_{19}N_3O_7]^+$), 148 (16, $[C_8H_6NO_2]^+$), 45 (100, $[CH_2OCH_3]^+$).

ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 560.4 (100, $[M + Na]^+$).

6.7 Kontrollpolymerisationen mit 3-Methoxymethyloxyphenyl-isocyanat 64

6.7.1 Synthese von Poly-3-methoxymethyloxyphenylisocyanat poly-64Pip mit Li-Pip 41 als Initiator



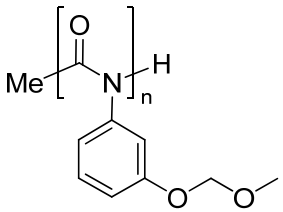
poly-**64**Pip

NZ-199

Nach AAV1 wurden 235 mg (1.310 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** in 2 ml abs. THF mit 0.14 ml (0.026 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-Pip-Lösung (0.183 mmol/ml in abs. THF) bei -97°C umgesetzt. Bei Zugabe der Initiatorlösung bildete sich spontan ein weißer Niederschlag. Nach 3 h Rühren wurden 2.6 ml (0.262 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 179 mg (76 %) Produkt poly-**64**Pip als weißer Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 14600 g/mol, M_n = 9400 g/mol, M_p = 15300 g/mol; PDI = 1.55.

6.7.2 Synthese von Poly-3-methoxymethyloxyphenylisocyanat poly-64Me mit MeLi als Initiator



poly-**64**Me

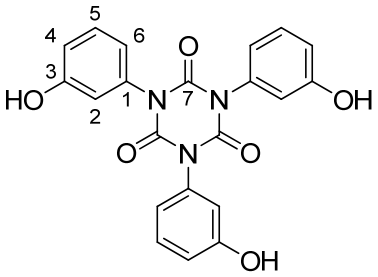
NZ-205

Nach AAV1 wurden 242 mg (1.351 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** in 3 ml abs. THF mit 12.3 mg (0.027 mmol, 0.02 Äq.) MeLi-Lösung (2.190 mmol/g in abs. Ether) bei -78°C (Ethanol/Trockeneis-

Kältebad) umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 2.7 ml (0.270 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 5 mg (2 %) Produkt poly-**64**Me als farbloses Glas erhalten. Die vereinigten Zentrifugate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel befreit, wodurch 211 mg (>100 %) Trimer **265** als weißer Feststoff erhalten wurden.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 6500 g/mol, M_n = 5500 g/mol, M_p = 5300 g/mol; PDI = 1.17.

Analytik Trimer 265



265

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d$_6$, 300 K) δ = 6.81-6.86 (m, 2-H, 6-H), 6.86-6.87 (4-H), 7.251 („t“, 5-H), 9.760 (s, br, O*H*) ppm.
$^3J_{4,5}$ = 8.0 Hz, $^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d$_6$, 300 K) δ = 115.73, 116.10 (4-C), 119.37, 129.43 (5-C), 135.72 (1-C), 148.73 (7-C), 157.76 (3-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 405 (10, $[M]^+$), 135 (100, $[M/3]^+$).

NZ-208

Nach AAV1 wurden 224 mg (1.250 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** in 2 ml abs. THF mit 11.4 mg (0.025 mmol, 0.02 Äq.) MeLi-Lösung (2.190 mmol/g in abs. Ether) bei 0°C (Eisbad) umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 2.5 ml (0.250 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag entstand. Deshalb wurde direkt das Lösungsmittel

im Vakuum entfernt, wodurch 201 mg (quant.) verunreinigtes Trimer **265** als gelber Schaum erhalten wurden.

NZ-209

Nach AAV1 wurden 246 mg (1.373 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** in 2 ml abs. THF mit 0.35 ml (0.027 mmol, 0.02 Äq.) einer MeLi-Lösung (0.078 mmol/ml in abs. Ether) bei -78°C (Ethanol/Trockeneis-Kältebad) umgesetzt. Nach 2 h Rühren wurden 2.7 ml (0.275 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag entstand. Deshalb wurde direkt das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 215 mg (quant.) einer 1:3-Mischung der Trimere **268** und **265** als rosa Harz erhalten wurden.

NZ-210

Nach AAV1 wurden 267 mg (1.490 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** in 2 ml abs. THF mit 0.38 ml (0.030 mmol, 0.02 Äq.) einer MeLi-Lösung (0.078 mmol/ml in abs. Ether) bei -97°C umgesetzt. Nach 2 h Rühren wurden 3.0 ml (0.298 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zu der inzwischen trüben Reaktionsmischung gegeben, 30 min gerührt und diese auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 238 mg (89 %) Produkt poly-**64**Me als weißer Feststoff erhalten. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus den vereinigten Zentrifugaten lieferte 20 mg (10 %) Trimer **265** als farbloses Glas.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 12800 g/mol, M_n = 8000 g/mol, M_p = 13100 g/mol; PDI = 1.60.

NZ-213

Nach AAV1 wurden 260 mg (1.451 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** in 2 ml abs. THF mit 0.40 ml (0.029 mmol, 0.02 Äq.) einer MeLi-Lösung (0.072 mmol/ml in abs. Ether) bei -40°C umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 2.9 ml (0.290 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol

gegossen, wobei kein Niederschlag entstand. Deshalb wurde direkt das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 284 mg (quant.) einer 1:1-Mischung der Trimere **268** und **265** als weißer Feststoff erhalten wurden.

NZ-218

Nach AAV1 wurden 260 mg (1.451 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** in 2 ml abs. THF mit 0.37 ml (0.078 mmol, 0.02 Äq.) einer MeLi-Lösung (0.072 mmol/ml in abs. Ether) bei -60°C umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 2.9 ml (0.290 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die trübe Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 20 mg (8 %) Produkt poly-**64**Me als weißer Feststoff erhalten. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus den vereinigten Zentrifugaten lieferte 218 mg (>100 %) verunreinigtes Trimer **265** als weißes Glas.

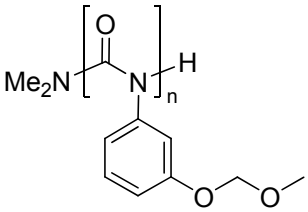
GPC (THF, PS-Std.): M_w = 5300 g/mol, M_n = 4700 g/mol, M_p = 4500 g/mol; PDI = 1.12.

NZ-221

Nach AAV1 wurden 220 mg (1.228 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** in 4 ml abs. THF mit 0.32 ml (0.025 mmol, 0.02 Äq.) einer MeLi-Lösung (0.078 mmol/ml in abs. Ether) bei -78°C umgesetzt (Ethanol/Trockeneis-Kältebad). Nach 22 h Rühren wurden 2.5 ml (0.246 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 3 mg (1 %) Produkt poly-**64**Me als weißer Feststoff erhalten. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus den vereinigten Zentrifugaten lieferte 215 mg (>100 %) mit Trimer **268** verunreinigtes Trimer **265** als gelbliches Harz.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 5400 g/mol, M_n = 4900 g/mol, M_p = 5100 g/mol; PDI = 1.12.

6.7.3 Versuch der Synthese von Poly-3-methoxymethyloxyphenylisocyanat poly-64NMe$_2$ mit CpTiCl$_2$NMe$_2$ als Katalysator



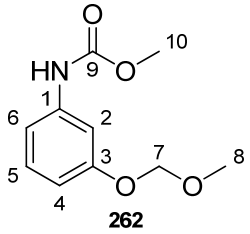
poly-**64**NMe$_2$

NZ-253

In Anlehnung an die Literatur[98] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 25.3 mg (0.111 mmol, 0.02 Äq.) CpTiCl$_2$NMe$_2$[256] vorgelegt und mit 0.2 ml abs. THF versetzt. Mit Hilfe einer Spritze wurden 994 mg (5.550 mmol, 1.0 Äq.) 3-Methoxymethyloxyphenylisocyanat **64** zugegeben. Das Septum wurde gegen einen Glasstopfen getauscht und zusätzlich mit Parafilm abgedichtet. Bei geschlossenem Hahn wurde 41 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung rot verfärbte.

Zum Abbruch der Reaktion wurde der Kolben geöffnet und 20 ml THF/MeOH = 19:1 zugegeben. Dann wurde auf 100 ml gerührtes Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag entstand, weshalb direkt das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Dadurch wurden 1.19 g (quant.) Methylcarbamat **262** isoliert.

Analytik (3-Methoxymethyloxyphenyl)-carbaminsäuremethylester 262



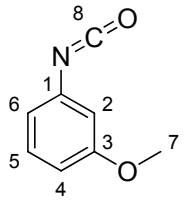
262

^{1}**H-NMR** (300 MHz, CDCl$_3$, 300 K) δ = 3.472 (s, 9-H$_3$), 3.763 (s, 10-H$_3$), 5.160 (s, 8-H$_2$), 6.705 (s, br, N*H*), 6.742 (ddd, 4-H), 6.986 (dd, 6-H), 7.15-7.18 (m, 2-H), 7.192 ("t", 5-H) ppm.

$^3J_{4,5}$ = 8.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.8 Hz, $^3J_{2,4}$ = 2.4 Hz, $^3J_{2,6}$ = 1.7 Hz, $^3J_{4,6}$ = 0.8 Hz.

^{13}**C-NMR** (75 MHz, CDCl$_3$, 300 K) δ = 52.46 (10-C), 56.16 (8-C), 94.58 (8-C), 107.08, 111.40, 112.32, 129.94, 139.19 (1-C), 154.04 (9-C), 157.99 (3-C) ppm.

6.8 Synthese von 3-Methoxyphenylisocyanat 260



260

NZ-325

In Anlehnung an die Literatur[135] wurden in einer 1 l Schotten-Baumann-Flasche 2.5 ml (22.4 mmol, 1.0 Äq.) *m*-Anisidin **261** in 200 ml Dichlormethan gelöst. Dann wurden 200 ml gesättigte $NaHCO_3$-Lösung zugegeben. Zu dem stark gerührten Zweiphasensystem wurden in einer Portion 23.5 ml (44.7 mmol, 2.0 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20 % in Toluol) gegeben und ein Blasenzähler aufgesetzt. Für 10 min war eine starke Gasentwicklung zu beobachten.

Zur Aufarbeitung wurde nach 10 min starkem Rühren die organische Phase abgetrennt und direkt auf $MgSO_4$ gegeben. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit je etwa 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 3.5 g (quant.) Produkt **260** als gelbliches Öl erhalten wurden. Dieses wurde über CaH_2 gelagert und bei Bedarf mit Hilfe einer Kugelrohrdestille frisch destilliert.

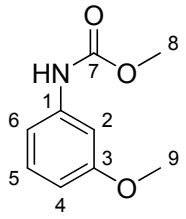
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.797 (s, 7-H_3), 6.632 (dd, 2-H), 6.699 (ddd, 6-H), 6.757 (ddd, 4-H), 7.217 (dd, 5-H) ppm.
$^3J_{4,5}$ = 8.4 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.9 Hz, $^4J_{2,4}$ = 2.5 Hz, $^4J_{2,6}$ = 2.0 Hz, $^4J_{4,6}$ = 0.9 Hz.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 55.43 (8-C), 110.54 (2-C), 111.74 (4-C), 117.24 (6-C), 124.94 (8-C), 130.23 (5-C), 134.53 (1-C), 160.55 (3-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2267 (N=C=O) cm^{-1}.

Sdp. = 55°C (1 mbar).

6.9 Synthese von (3-Methoxyphenyl)-carbaminsäuremethylester 267



267

NZ-262

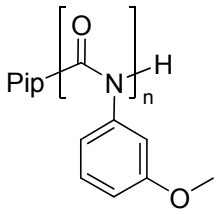
In einem 10 ml Spitzkolben wurden 88 mg (0.59 mmol, 1 Äq.) 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in 5 ml Methanol gelöst und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 88 mg (82 %) Produkt **267** als farblose Flüssigkeit erhalten wurden.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.774 (s, 8-H_3), 3.803 (s, 9-H_3), 6.597 (s, br, N*H*), 6.620 (ddd, 4-H), 6.858 (ddd, 6-H), 7.10-7.14 (m, 2-H), 7.192 ("t", 5-H) ppm. $^{3}J_{4,5}$ = 8.3 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 8.1 Hz, $^{4}J_{2,4}$ = 2.5 Hz, $^{4}J_{2,6}$ = 2.5 Hz, $^{4}J_{4,6}$ = 0.9 Hz.

^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 52.48 (8-C), 55.43 (9-C), 104.58 (2-C), 109.40 (4-C), 111.02 (6-C), 129.89 (5-C), 139.23 (1-C), 154.03 (7-C), 160.46 (3-C) ppm.

6.10 Kontrollpolymerisationen mit 3-Methoxyphenylisocyanat 260

6.10.1 Synthese von Poly-3-methoxyphenylisocyanat poly-260Pip mit Li-Pip 41 als Initiator in Anwesenheit von Triphenylphosphanoxid



poly-**260**Pip

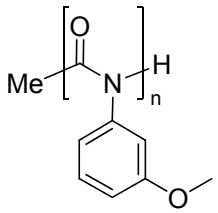
NZ-312

In Anwesenheit von 123 mg (0.443 mmol, 0.22 Äq.) Triphenylphosphanoxid wurden nach AAV1 300 mg (1.310 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in 10 ml abs. THF mit 0.26 ml (0.040 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-Pip-Lösung (0.158 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Bei Zugabe der Initiatorlösung bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach 1 h Rühren wurden 4.0 ml

(0.402 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 290 mg (97 %) Produkt poly-**260**Pip als weißer Feststoff erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 30200 g/mol, M_n = 20200 g/mol, M_p = 38200 g/mol; PDI = 1.49.

6.10.2 Synthese von Poly-3-methoxyphenylisocyanat poly-260Me mit MeLi als Initiator



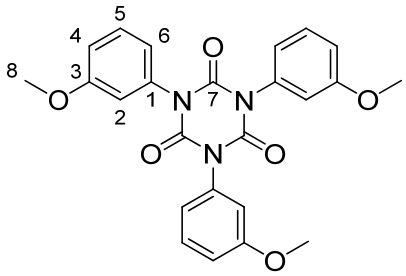
poly-**260**Me

NZ-222

Nach AAV1 wurden 266 mg (1.783 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in 4 ml abs. THF mit 0.46 ml (0.036 mmol, 0.02 Äq.) einer MeLi-Lösung (0.078 mmol/ml in abs. Ether) bei -78°C umgesetzt (Ethanol/Trockeneis-Kältebad). Nach 22 h Rühren wurden 3.6 ml (0.357 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zu der inzwischen trüben Reaktionsmischung gegeben, 30 min gerührt und diese auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 9 mg (3 %) Produkt poly-**260**Me als weißer Feststoff erhalten. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus den vereinigten Zentrifugaten lieferte 219 mg (82 %) Trimer **269** als farbloses Glas.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 8300 g/mol, M_n = 5700 g/mol, M_p = 8600 g/mol; PDI = 1.47.

Analytik Trimer 269

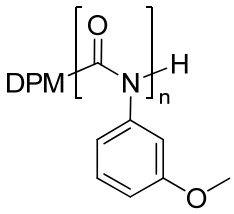


269

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.813 (s, 8-H_3), 6.93-6.95 (m, 2-H), 6.97-7.02 (m, 4-H, 6-H), 7.391 ("t", 5-H) ppm.
$^{3}J_{4,5}$ = 8.1 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 8.1.

^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 55.57 (8-C), 114.27 (2-C), 115.53 (4-C), 120.70 (6-C), 130.10 (5-C), 134.64 (1-C), 148.59 (7-C), 160.42 (3-C) ppm.

6.10.3 Synthese von Poly-3-methoxyphenylisocyanat poly-260DPM mit Na-DPM 42 als Initiator



poly-**260**DPM

NZ-259

Nach AAV1 wurden 250 mg (1.676 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in 2 ml abs. THF mit 0.09 ml (0.034 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.377 mmol/ml in abs. THF) bei -97°C umgesetzt. Nach 1 h Rühren, wobei sich die Lösung trübte, wurden 3.4 ml (0.335 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 107 mg (43 %) Produkt poly-**260**DPM als weißer Feststoff erhalten. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus den vereinigten Zentrifugaten wurden 180 mg eines mit Naphthalin verunreinigten 1:8-Gemischs aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267** erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 65900 g/mol, M_n = 27800 g/mol, M_p = 97200 g/mol; PDI = 2.24.

NZ-267

Nach AAV1 wurden 285 mg (1.911 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in 2 ml abs. THF mit 0.29 ml (0.038 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.133 mmol/ml in abs. THF) bei -94°C umgesetzt. Nach 3.5 h Rühren, wobei sich die Lösung trübte, wurden 3.8 ml (0.382 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 96 mg (34 %) Produkt poly-**260**DPM als weißer Feststoff erhalten. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus den vereinigten Zentrifugaten wurden 210 mg eines mit Naphthalin verunreinigten 1:1-Gemischs aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267** erhalten.

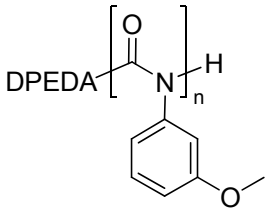
GPC (THF, PS-Std.): M_w = 84600 g/mol, M_n = 37600 g/mol, M_p = 86800 g/mol; PDI = 2.25.

NZ-318

Nach AAV1 wurden 319 mg (2.139 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in 2 ml abs. THF mit 0.40 ml (0.043 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.107 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Nach 2 h Rühren, wobei sich die Lösung trübte, wurden 4.3 ml (0.428 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 74 mg (23 %) Produkt poly-**260**DPM als weißer Feststoff erhalten. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus den vereinigten Zentrifugaten wurden 267 mg eines mit Naphthalin verunreinigten 1:3-Gemischs aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267** erhalten.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 38100 g/mol, M_n = 24000 g/mol, M_p = 46300 g/mol; PDI = 1.59.

6.10.4 Synthese von Poly-3-methoxyphenylisocyanat poly-260DPEDA mit Li-DPEDA 270 als Initiator



poly-**260**DPEDA

NZ-287

Nach AAV1 wurden 260 mg (1.743 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in 2 ml abs. THF mit 0.51 ml (0.035 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-DPEDA-Lösung (0.068 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Bereits nach wenigen Minuten fiel ein weißer Feststoff aus, so dass die Reaktionsmischung nur noch schwer rührbar war. Nach insgesamt 3 h Rühren wurden 3.5 ml (0.349 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, weitere 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 151 mg (58 %) Produkt poly-**260**DPEDA als weißer Feststoff erhalten. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus den vereinigten Zentrifugaten blieben 149 mg eines 1:3-Gemischs aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267** zurück.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 27300 g/mol, M_n = 17500 g/mol, M_p = 33800 g/mol; PDI = 1.55.

NZ-291

Nach AAV1 wurden 264 mg (1.770 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in 2 ml abs. THF mit 0.52 ml (0.035 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-DPEDA-Lösung (0.068 mmol/ml in abs. THF) bei -78°C umgesetzt (Ethanol/Trockeneis-Kältebad). Bereits nach wenigen Minuten fiel ein weißer Feststoff aus, so dass die Reaktionsmischung nur noch schwer rührbar war. Nach

insgesamt 3 h Rühren wurden 3.5 ml (0.354 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, weitere 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 110 mg (42 %) Produkt poly-**260**DPEDA als weißer Feststoff erhalten. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus den vereinigten Zentrifugaten blieben 181 mg eines 4:1-Gemischs aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267** zurück.

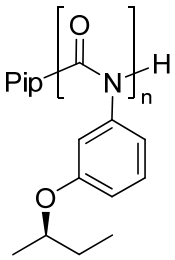
GPC (THF, PS-Std.): M_w = 14900 g/mol, M_n = 10100 g/mol, M_p = 15100 g/mol; PDI = 1.48.

NZ-321

Nach AAV1 wurden 273 mg (1.830 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-Methoxyphenylisocyanat **260** in 2 ml abs. THF mit 0.48 ml (0.037 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-DPEDA-Lösung (0.077 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Bereits nach wenigen Minuten fiel ein weißer Feststoff aus, so dass die Reaktionsmischung nur noch schwer rührbar war. Nach insgesamt 2 h Rühren wurden 3.7 ml (0.366 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, weitere 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 140 mg (51 %) Produkt poly-**260**DPEDA als weißer Feststoff erhalten. Beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum aus den vereinigten Zentrifugaten blieben 222 mg eines 1:3-Gemischs aus dem Trimer **269** und dem Methylcarbamat **267** zurück.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 32400 g/mol, M_n = 22800 g/mol, M_p = 40000 g/mol; PDI = 1.42.

6.11 Kontrollpolymerisation von 3-[*(R)*-1-*sec*-Butoxy]-phenylisocyanat 63 mit Li-Pip 41 als Initiator



poly-*(R)*-**63**Pip

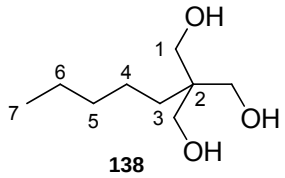
NZ-396

Nach AAV1 wurden 186 mg (0.973 mmol, 1.0 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes 3-[*(R)*-1-*sec*-Butoxy]-phenylisocyanat[257] **63** in 2 ml abs. THF mit 0.13 ml (0.019 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-Pip-Lösung (0.149 mmol/ml in abs. THF) bei -98°C umgesetzt. Nach 2 h Rühren wurden 1.95 ml (0.195 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 10 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 80 ml Methanol gegossen. Der dabei entstandene weiße Niederschlag wurde abzentrifugiert, nochmals in etwas THF gelöst, aus Methanol ausgefällt und wiederum zentrifugiert. Nach Trocknung im Vakuum wurden 95 mg (51 %) Produkt poly-**63**Pip als weißer Feststoff erhalten. Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum aus den Zentrifugaten lieferte 57 mg (31 %) Trimer **271** als gelbes Öl.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 27800 g/mol, M_n = 22100 g/mol, M_p = 31700 g/mol; PDI = 1.26.

6.12 Synthese des alkylischen Monomers 2,2-Bis[(diphenylphosphanoyl)methyl]-1-isocyanatoheptan 128

6.12.1 Synthese von 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-heptanol 138



138

NZ-383

In Abwandlung einer Literaturvorschrift[190] wurden in einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler 10.62 g (143.3 mmol, 2 Äq.) $Ca(OH)_2$ in 125 ml Wasser aufgeschlämmt. Dann wurden 52.3 ml (644.7 mmol, 9 Äq.) 37%-ige Formaldehydlösung und 10.5 ml (95 %, 71.6 mmol, 1 Äq.) Heptanal **139** zugegeben. Die trübe Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 55°C gerührt, wobei sie sich über gelb nach braun verfärbte und schließlich ein brauner Feststoff in der Reaktionsmischung verblieb.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit Hilfe von konzentrierter Salzsäure neutralisiert, wobei sich ein braunes Harz absetzte. Die wässrige Phase wurde abdekantiert und zunächst dreimal mit je 100 ml Petrolether extrahiert, um nicht umgesetztes Edukt zu entfernen. Anschließend wurden die wässrige Phase und das braune Harz viermal mit je 200 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten bräunlichen organischen Phasen wurden mit 250 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene braune Öl wurde flashchromatographisch (380 g SiO_2; PE/EE = 1:2, 1 l; PE/EE = 1:3, 1 l; PE/EE = 1:5, 1 l; PE/EE = 1:10, 1 l, EE, 1 l) und eine dadurch isolierte verunreinigte Produktfraktion durch Umkristallisieren aus MTBE und nachfolgendes Ausfällen mit Heptan aufgereinigt. Dadurch wurden 7.03 g (56 %, Lit.[190] 60 %) Produkt **138** als weißer kristalliner Feststoff erhalten.

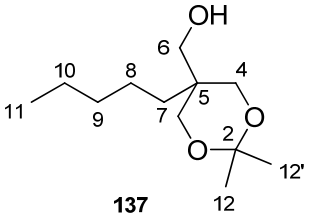
$\mathbf{R_F}$ = 0.06 (PE/EE = 1:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 0.852 (t, 7-H_3), 1.10-1.32 (m, 3-H_2, 4-H_2, 5-H_2, 6-H_2), 3.261 (d, 1-H_6), 4.174 (t, (O*H*)$_3$, tauscht mit D_2O aus) ppm.

$^3J_{6,7}$ = 7.2 Hz, $^3J_{1,OH}$ = 5.1 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 13.99 (7-C), 22.04, 22.16, 29.25, 32.57, 43.32 (2-C), 62.34 (1-C) ppm.

6.12.2 Synthese von 2,2-Dimethyl-5-(hydroxymethyl)-5-pentyl-1,3-dioxan 137



137

NZ-017

In Anlehnung an die Literatur[191] wurden 438 mg (2.49 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1-heptanol **138** in einem 50 ml Kolben in 20 ml THF gelöst. Es wurden 23.64 mg (0.12 mmol, 0.05 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäure und 0.46 ml (3.75 mmol, 1.5 Äq.) Dimethoxypropan zugegeben. Die resultierende Lösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurden 2 ml Dimethylethylamin zugegeben und nach 10 min das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende farblose trübe Öl wurde flashchromatographisch gereinigt (52 g SiO_2; PE/EE = 1:1, 300 ml), wodurch 512 mg (95 %) Produkt **137** als farbloses Öl erhalten wurden.

Das Rohprodukt kann alternativ auch durch Vakuumdestillation bei 70-80°C (0.83 mbar) gereinigt werden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.46 (PE/EE = 1:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 0.857 (t, 11-H_3), 1.15-1.30 (m, 7-H_2, 8-H_2, 9-H_2, 10-H_2), 1.261 (s, 12-H_3), 1.312 (s, 12'-H_3), 3.403 (d, 6-H_2), 3.474 (d, 4-H_2), 3.547 (d, 4-H'$_2$), 4.484 (t, O*H*, tauscht mit D_2O aus) ppm.

$^{2}J_{4\text{-}H,4\text{-}H'}$ = 11.7 Hz, $^{3}J_{10,11}$ = 7.2 Hz, $^{3}J_{6,OH}$ = 5.2 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 13.88 (11-C), 21.49 (12-C), 21.58, 22.00, 26.01 (12'-C), 30.68, 32.28, 36.37 (5-C), 60.87, 64.41, 97.10 (2-C) ppm.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.876 (t, 11-H_3), 1.19-1.34 (m, 7-H_2, 8-H_2, 9-H_2, 10-H_2), 1.380 („d“, 12-H_3), 1.422 („d“, 12'-H_3), 1.856 (s, br, O*H*), 3.655 (s, br, 4-H_4), 3.743 (s, 6-H_2) ppm.

$^{3}J_{10,11}$ = 7.0 Hz, $^{4}J_{12\text{-}H,12'\text{-}H}$ = 0.6 Hz.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.17 (11-C), 20.29 (12'-C), 22.37, 22.67, 27.52 (12-C), 31.71 (7-C), 32.84, 37.15 (5-C), 63.69 (6-C), 65.59 (4-C), 98.28 (2-C) ppm.

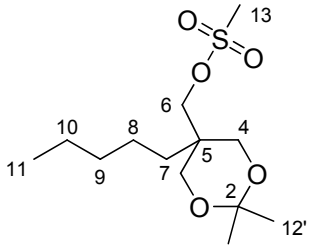
IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2862, 2933, 2956, 2989 (CH_2, CH_3), 3459 (OH) cm^{-1}.

ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 239.1 (100, $[M + Na]^+$).

$C_{12}H_{24}O_3$ (%)	ber.	C 66.63	H 11.18
	gef.	C 66.43	H 11.20

Sdp. = 70-80°C (0.83 mbar).

6.12.3 Synthese von (2,2-Dimethyl-5-pentyl-1,3-dioxan-5-yl)-methylmethansulfonat 136



136

NZ-027

In Anlehnung an die Literatur[188] wurden 12.29 g (56.63 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Dimethyl-5-(hydroxymethyl)-5-pentyl-1,3-dioxan **137** in 250 ml abs. Dichlormethan in einem mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum gelöst. Unter Eiskühlung wurden 11 ml (79.28 mmol, 1.4 Äq.) frisch destilliertes Triethylamin hinzugefügt. Anschließend wurden bei 0°C tropfenweise 4.8 ml (62.29 mmol, 1.1 Äq.) Mesylchlorid zugegeben. Gegen Ende der Zugabe trat ein weißer Niederschlag auf und die Lösung verfärbte sich gelblich. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 23 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurden 150 ml 2%-ige NaOH-Lösung zugegeben, wobei sich der Feststoff (Et_3NHCl) löste. Nach Separation der Phasen wurde die organische Phase mit je 150 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung und gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Anschließend wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum

entfernt, wodurch 16.56 g (99 %) Produkt **136** als viskoses orangefarbenes Öl erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.36 (PE/EE = 2:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 0.860 (t, 11-H_3), 1.18-1.31 (m, 7-H_2, 8-H_2, 9-H_2, 10-H_2), 1.295 (s, 12-H_3), 1.363 (s, 12'-H_3), 3.182 (s, 13-H_3), 3.556 (d, 4-H_2), 3.643 (d, 4-H'), 4.275 (s, 6-H_2) ppm.
$^2J_{4\text{-}H,4\text{-}H'}$ = 12.2 Hz, $^3J_{10,11}$ = 7.2 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 13.80 (11-C), 20.05 (12-C), 21.13, 21.81, 27.26 (12'-C), 30.13, 31.94, 35.65 (5-C), 36.24 (13-C), 63.74, 69.85, 97.72 (2-C) ppm.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.879 (t, 11-H_3), 1.21-1.37 (m, 7-H_2, 8-H_2, 9-H_2, 10-H_2), 1.388 (d, 12-H_3), 1.429 (d, 12'-H_3), 3.034 (s, 13-H_3), 3.618 (d, 4-H_2), 3.702 (4-H'_2), 4.381 (s, 6-H_2) ppm.
$^2J_{4\text{-}H,4\text{-}H'}$ = 12.2 Hz, $^3J_{10,11}$ = 6.9 Hz, $^4J_{12,12'}$ = 0.5 Hz.

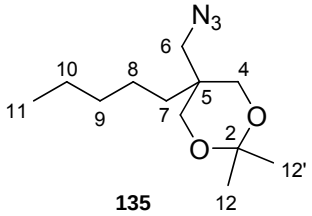
^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.11 (11-C), 19.29 (12'C), 21.93, 22.54, 28.37 (12-C), 31.18 (7-C), 32.54, 36.51 (5-C), 36.92 (13-C), 64.91 (4-C), 70.25 (6-C), 98.64 (2-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2870, 2936, 2995 (CH_2, CH_3) cm^{-1}.

ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 221.1 (49, $[M + Na, - MsOH]^+$), 317.1 (100, $[M + Na]^+$).

$\mathbf{C_{13}H_{26}O_5S}$ (%)	ber. C 53.04	H 8.90
	gef. C 53.15	H 8.91

6.12.4 Synthese von 5-(Azidomethyl)-2,2-dimethyl-5-pentyl-1,3-dioxan 135



135

Variante 1 aus Acetonid 137

NZ-018

In Anlehnung an die Literatur[192] wurde in einem 250 ml Schlenkkolben eine Lösung von 2.71 g (12.5 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Dimethyl-5-(hydroxymethyl)-5-pentyl-1,3-dioxan **137** in 13 ml über Molsieb gelagertem Tetrachlorkohlenstoff und 52 ml über Molsieb gelagertem DMF entgast. In einem mit Argon gefluteten Zweihalskolben mit Septum, Rückflusskühler und Ballon wurden 0.98 g (15.04 mmol, 1.2 Äq.) Natriumazid und 3.45 g (13.2 mmol, 1.05 Äq.) Triphenylphosphan vorgelegt. Die Lösung von **137** wurde anschließend mit Hilfe einer Doppelkanüle in den Zweihalskolben gespült, wobei eine gelbe Suspension entstand, die für 19 h bei 95°C gerührt wurde.

Zur Aufarbeitung wurden zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsmischung 31 ml Wasser gegeben und 10 min gerührt. Im Gegensatz zur Literaturvorschrift wurde nun Tetrachlormethan im Vakuum entfernt. Dann wurde viermal mit je 50 ml Petrolether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das dadurch erhaltene gelbe Öl wurde flashchromatographisch aufgereinigt (PE/EE = 3:1, 400 ml; PE/EE = 1:1, 400 ml). Es wurden 2.44 g (81 %) verunreinigtes Produkt **135** als farbloses Öl isoliert und zusätzlich 172 mg (6 %) Edukt **137** reisoliert.

Variante 2 aus Acetonidmesylat 136

NZ-029

In Anlehnung an die Literatur[188] wurde eine Suspension aus 16.43 g (50.9 mmol, 1.0 Äq.) (2,2-Dimethyl-5-pentyl-1,3-dioxan-5-yl)-methylmethansulfonat **136**, 10.90 g (152.9 mmol, 3.0 Äq.) Natriumazid, 93 ml DMF und 9.3 ml Wasser in einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler 48 h bei 100°C gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung mit 185 ml Wasser versetzt, wobei sich der Feststoff (NaN_3) löste und eine orange einphasige Lösung entstand. Es wurde dreimal mit je 50 ml Petrolether extrahiert, die

vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 13.09 g (97 %) Produkt **135** als orange Flüssigkeit erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.21 (PE/EE = 19:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 0.863 (t, 11-H_3), 1.15-1.32 (m, 7-H_2, 8-H_2, 9-H_2, 10-H_2), 1.286 (s, 12-H_3), 1.340 (s, 12'-H_3), 3.488 (d, 4-H_2), 3.553 (s, 6-H_2), 3.587 (d, 4-H'$_2$) ppm.
$^2J_{4\text{-}H,4\text{-}H'}$ = 11.9 Hz, $^3J_{10,11}$ = 7.2 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 13.78 (11-C), 20.29 (12-C), 21.25 (8-C), 21.83 (10-C), 27.04 (12'-C), 30.79 (7-C), 32.00 (9-C), 36.16 (5-C), 52.52 (6-C), 64.75 (4-C), 97.59 (2-C) ppm.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.887 (t, 11-H_3), 1.16-1.37 (7-H_2, 8-H_2, 9-H_2, 10-H_2), 1.392 (s, br, 12-H_3), 1.411 (s, br, 12'-H_3), 3.573 (d, br, 4-H_2), 3.580 (s, 6-H_2), 3.637 (d, br, 4-H'$_2$) ppm.
$^2J_{4\text{-}H,4\text{-}H'}$ = 11.8 Hz, $^3J_{10,11}$ = 7.0 Hz.

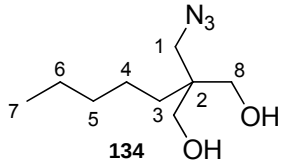
^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 13.99 (11-C), 19.73 (12'-C), 21.96, 22.45, 27.73 (12-C), 31.73 (7-C), 32.50, 36.63 (5-C), 53.22 (6-C), 65.80 (4-C), 98.29 (2-C) ppm

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2101 (N_3), 2863, 2932, 2993 (CH_2, CH_3) cm^{-1}.

EI-MS: *m/z* (%): 226 (100, $[M - CH_3]^+$).

$\mathbf{C_{12}H_{23}N_3O_2}$ (%)	ber.	C 59.72	H 9.61	N 17.41
	gef.	C 59.94	H 9.73	N 17.00

6.12.5 Synthese von 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-azidoheptan 134



NZ-032

In Anlehnung an die Literatur[188] wurden in einem 100 ml Kolben 12.67 g (52.50 mmol, 1.0 Äq.) 5-(Azidomethyl)-2,2-dimethyl-5-pentyl-1,3-dioxan **135** in 47 ml THF und 10 ml Wasser gelöst. Zu dem zweiphasigen Gemisch wurden 15 Tropfen konz. HCl gegeben und anschließend 19 h zum Rückfluss erhitzt, wobei die Phasengrenze verschwand.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wurde flashchromatographisch gereinigt (380 g SiO_2; PE/EE = 2:1, 3 l; PE/EE = 1:2, 1.5 l), wodurch 10.23 g (97 %) Produkt **134** als farbloses Öl erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.14 (PE/EE = 2:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 0.858 (t, 7-H_3), 1.12-1.32 (m, 3-H_2, 4-H_2, 5-H_2, 6-H_2), 3.222 (d, 8-H_4), 3.245 (s, 1-H_2), 4.453 (t, (O*H*)$_2$, tauscht mit D_2O aus) ppm.

$^3J_{6,7}$ = 7.2 Hz, $^3J_{8,OH}$ = 5.1 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 14.30 (7-C), 22.27, 22.45, 30.18, 32.70, 43.97 (2-C), 53.34, 61.91 (8-C) ppm.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.883 (t, 7-H_3), 1.21-1.37 (m, 3-H_2, 4-H_2, 5-H_2, 6-H_2), 2.385 (s, br, (O*H*)$_2$), 3.451 (s, 1-H_2), 3.616 (s, 8-H_4) ppm.

$^3J_{6,7}$ = 6.9 Hz.

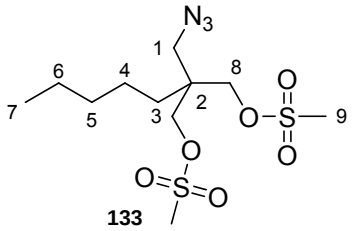
^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.14 (7-C), 22.64, 22.68, 30.97 (3-C), 32.72, 43.14 (2-C), 53.66 (1-C), 66.78 (8-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2102 (N_3), 2872, 2983 (CH_2, CH_3), 3363 (OH) cm^{-1}.

ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 224.1 (100, $[M + Na]^+$).

$C_9H_{19}N_3O_2$ (%)	ber.	C 53.71	H 9.52	N 20.88
	gef.	C 53.83	H 9.43	N 20.57

6.12.6 Synthese von 2,2-Bis[(methansulfonyloxy)methyl]-1-azidoheptan 133



NZ-033

In Anlehnung an die Literatur[188] wurden in einem mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben mit Septum und Magnetrührstäbchen 9.77 g (48.53 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis(hydroxymethyl)-1-azidoheptan **134** in 200 ml abs. Dichlormethan gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden unter Eiskühlung 18.9 ml (135.89 mmol, 2.8 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes Triethylamin gegeben. Anschließend wurden 8.2 ml (106.77 mmol, 2.2 Äq.) Mesylchlorid bei 0°C zugetropft. Gegen Ende der Zugabe trat ein Niederschlag auf und die Lösung verfärbte sich gelblich. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde mit 200 ml 2%-iger NaOH-Lösung versetzt, wobei sich der Feststoff (Et_3NHCl) löste. Nach Separation der Phasen wurde die organische Phase mit 150 ml 10%-iger HCl und 200 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gewaschen. Schließlich wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 17.24 g (99 %) Produkt **133** als rötliches viskoses Öl gewonnen wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.22 (PE/EE = 2:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 0.871 (t, 7-H_3), 1.15-1.40 (m, 3-H_2, 4-H_2, 5-H_2, 6-H_2), 3.219 (s, 9-H_6), 3.484 (s, 1-H_2), 4.090 (s, 8-H_4) ppm.
$^3J_{6,7}$ = 7.2 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 13.75 (7-C), 21.37, 21.77, 29.53, 31.73, 36.40 (9-C), 41.54 (2-C), 51.52, 69.31 ppm.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.887 (t, 7-H_3), 1.25-1.35 (m, 4-H_2, 5-H_2, 6-H_2), 1.39-1.45 (m, 3-H_2), 3.047 (s, 9-H_6), 3.406 (s, 1-H_2), 4.093 (s, 8-H_4) ppm.
$^3J_{6,7}$ = 6.9 Hz.

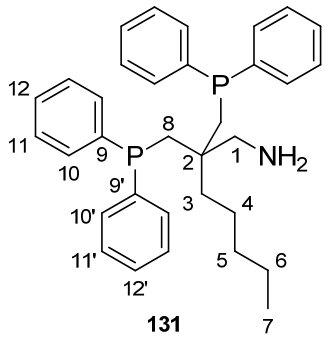
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.01 (7-C), 22.18, 22.44, 29.74 (3-C), 32.18, 37.38 (9-C), 42.25 (2-C), 51.83 (1-C), 68.80 (8-C) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2108 (N_3), 2871, 2939, 3030 (CH_2, CH_3) cm^{-1}.

ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 380.1 (100, $[M + Na]^+$), 396.1 (7, $[M + K]^+$).

$C_{11}H_{23}N_3O_6S_2$ (%)	ber.	C 36.96	H 6.49	N 11.76
	gef.	C 37.25	H 6.46	N 11.58

6.12.7 Synthese von 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-aminoheptan 131



NZ-075-076

In Anlehnung an die Literatur[188] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 500 ml Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum, Rückflusskühler und Ballon 5.0 g (13.99 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis[(methansulfonyloxy)methyl]-1-azidoheptan **133** in 53 ml entgastem abs. THF gelöst. Eine Lösung von 3.67 g (13.99 mmol, 1.0 Äq.) Triphenylphosphan in 21 ml entgastem abs. THF wurde zugegeben. Die entstandene gelbe Lösung wurde 16.5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten war (N_2).

In einem weiteren ausgeheizten, mit Argon gefluteten 250 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum wurden 5.33 ml (30.77 mmol, 2.2 Äq.) Diphenylphosphan in 106 ml entgastem abs. THF gelöst. Zu der farblosen Lösung wurden unter Eiskühlung und Rühren 14.2 ml (35.39 mmol, 2.53 Äq.) *n*BuLi-Lösung zugetropft, wobei ein Farbwechsel über gelb nach rot-orange auftrat. Mit Hilfe einer

Doppelkanüle wurde die so gebildete $LiPPh_2$-Lösung unter Eiskühlung in die Reaktionsmischung im Dreihalskolben gegeben und 5 h zum Rückfluss erhitzt, wobei die Mischung nach 1 h gelb und trüb wurde.
Anschließend wurden zu der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsmischung 10.5 ml entgastes Wasser gegeben, wobei sie sich wieder klärte. Nochmals wurde für 16 h zum Rückfluss erhitzt.
Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in einen Einhalskolben überführt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der weißlich-gelbe Rückstand meist direkt weiter umgesetzt.
Da das Produkt sehr oxidationsempfindlich ist, konnten nur geringe Mengen durch Flashchromatographie (90 g SiO_2; EE, 400 ml; CH_2Cl_2/MeOH/NH_3 = 90:10:1, 2.7 l) erhalten werden, weshalb im Weiteren darauf verzichtet und stattdessen direkt oxidiert wurde.

R_F = 0.64 (EE/Me_2NEt = 1:0.01).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.743 (t, 7-H_3), 0.79-0.86 (m, 5- H_2), 0.90-0.99 (m, 4-H_2), 1.044 („sext“, dt, 6-H_2), 1.39-1.45 (m, 3-H_2), 1.57 (s, br, NH_2), 2.325 (dd, 8-H_2), 2.387 (dd, 8-H'$_2$), 2.649 (s, 1-H_2), 7.25-7.34 (m, 11/11'-H_8, 12/12'-H_4), 7.46-7.50 (m, 10/10'-H_8) ppm.
$^2J_{8\text{-}H,8\text{-}H'}$ = 14.4 Hz, $^3J_{6,5}$ = 7.5 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.5 Hz, $^2J_{P,8\text{-}H'}$ = 3.7 Hz, $^2J_{P,8\text{-}H}$ = 3.5 Hz.

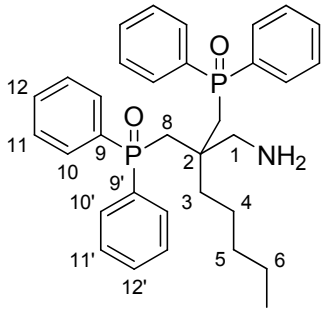
^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.17 (s, 7-C), 22.72 (s, 6-C), 23.19 (s, br, 4-C), 32.32 (s, 5-C), 37.36 (dd, 18.8 Hz, 10.7 Hz, 8/8'-C), 37.43 (t, 8.0 Hz, 3-C), 42.00 (t, 12.1 Hz, 2-C), 49.45 (t, 8.9 Hz, 1-C), 128.47-128.60 (11/11'-C, 12/12'-C), 133.29 (d, 21.4 Hz, 10/10'-C), 139.99 (d, 12.3 Hz, 9-C), 140.01 (d, 12.2 Hz, 9'-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = -25.544 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 511 (3, $[M]^+$), 434 (100, $[M - C_6H_5]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	511.2559
	gef.	511.25391 ± 0.003

6.12.8 2,2-Bis[(diphenyl-phosphanoyl)methyl]-1-aminoheptan 130



NZ-075

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[193] wurde das Rohprodukt von 2,2-Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]-1-aminoheptan **131** in einem 250 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Rückflusskühler in 50 ml Aceton aufgenommen. Dann wurden 5.0 ml (51.45 mmol, 3.68 Äq.) 35%-ige H_2O_2-Lösung zugegeben, wobei das Gemisch sofort zu sieden begann. Nachdem für 2 h zum Rückfluss erhitzt wurde, wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Aufarbeitung wurde mit 50 ml Wasser versetzt und zweimal mit je 40 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 40 ml $Na_2S_2O_4$-Lösung peroxidfrei und dann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Anschließend wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende gelb-orange Schaum wurde zunächst über einer Kieselgelfritte vorgereinigt und schließlich flashchromatographisch aufgereinigt (400 g SiO_2; EE/35 % NH_3 = 1:0.01, 1.4 l; CH_2Cl_2/MeOH/35 % NH_3 = 9:1:0.1, 2.76 l), wodurch 3.79 g (50 %) Produkt **130** als gelber Schaum erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.21 (CH_2Cl_2/MeOH/NH_3 = 9:1:0.1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.58-0.66 (m, 4-H_2), 0.679 (t, 7-H_3), 0.84-0.97 (m, 5-H_2, 6-H_2), 1.40-1.45 (m, 3-H_2), 2.457 (s, br, NH_2), 2.722 (dd, 8-H), 2.803 (s, 1-H_2), 2.870 (dd, 8-H'), 7.31-7.47 (m, 11/11'-H_8, 12/12'-H_4), 7.74-7.81 (m, 10/10'-H_8) ppm.

$^2J_{8\text{-H},8\text{-H'}}$ = 15.7 Hz, $^2J_{P,8\text{-H}}$ = 12.0 Hz, $^2J_{P,8\text{-H'}}$ = 11.0 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.4 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 13.96 (s, 7-C), 22.43 (s, 6-C), 23.21 (s, 5-C), 31.73 (s, 4-C), 34.87 (dd, 69.3 Hz, 5.1 Hz, 8-C), 37.72 (t, 6.7 Hz, 3-C), 43.58 (t, 4.5 Hz, 2-C), 49.33 (t, 8.8 Hz, 1-C), 128.48 (d, 11.6 Hz, 11/11'-C), 128.53 (d,

11.5 Hz, 11/11'-C), 130.61 (d, 9.1 Hz, 10/10'-C), 130.73 (d, 9.3 Hz, 10/10'-C), 131.26 (d, 2.8 Hz, 12/12'-C), 131.36 (d, 2.8 Hz, 12/12'-C), 134.85 (d, 97.3 Hz, 9-C), 135.08 (d, 97.8 Hz, 9'-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 29.523 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 544 (2, $[M + 1]^+$), 513 (25, $[M - CH_2NH_2]^+$), 472 (1, $[M - C_5H_{11}]^+$), 328 (17, $[M - CH_2OPPh_2]^+$), 313 (100, $[C_{20}H_{28}NP]^+$), 201 (85, $[OPPh_2]^+$), 77 (10, $[C_6H_5]^+$), 30 (3, $[CH_2NH_2]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 544.2535
gef. 544.2523 ± 0.005
(Ammoniumion $[M + 1]^+$)

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 513.21139
gef. 513.20882 ± 0.005
(Fragment $[M - CH_2N_2]^+$)

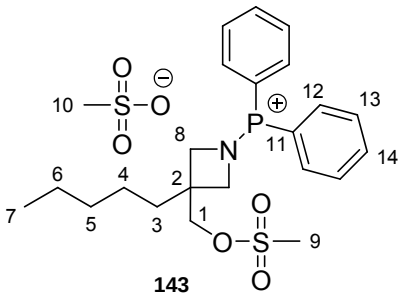
6.12.9 Untersuchung der Folgeprodukte bei der Iminophosphoranbildung

NZ-395

In Anlehnung an die Literatur[188] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 100 ml Schlenkkolben mit Septum und Magnetrührstäbchen 2.05 g (5.75 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis[(methansulfonyloxy)methyl]-1-azidoheptan **133** in entgastem abs. THF gelöst. In einem weiteren ausgeheizten, mit Argon gefluteten 25 ml Spitzschlenkkolben mit Septum und Magnetrührstäbchen wurden 1.52 g (5.75 mmol, 1.0 Äq.) Triphenylphosphan in entgastem abs. THF gelöst und diese Lösung mit Hilfe einer Spritze zu der ersten Lösung gegeben. Dann wurde ein Blasenzähler aufgesetzt und die schwachgelbe Lösung 24 h bei RT gerührt, wobei für mindestens 4 h eine Gasentwicklung zu beobachten war. Anschließend wurde in einen Rundkolben überführt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch (PE, 300 ml; PE/EE = 9:1, 200 ml; PE/EE = 1:1, 600 ml; PE/EE = 1:4, 1.2 l; EE, 1 l) aufgetrennt. Dadurch wurden 2.42 g eines gelben viskosen Produktgemischs erhalten. Dabei handelte es sich um das Azetidinylphosphoniumsalz **143** sowie ein nicht identifizierbares unbekanntes weiteres Produkt

im Verhältnis 2:1. Aufgrund dessen konnten beide Produkte nicht vollständig charakterisiert werden.

Analytik Azetidinylphosphoniumsalz 143



143

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.747 (t, 7-H_3), 1.06-1.22 (m, 4-H_2, 5-H_2, 6-H_2), 1.56-1.61 (m, 3-H_2), 3.078 (s, 9-H_3), 3.634 (dd, 8-H_2), 4.051 (dd, 8-H'$_2$), 4.307 (s, 1-H_2), 7.50-7.56 (m, 12-H_4), 7.63-7.68 (m, 13-H_4), 7.75-7.80 (m, 14-H_2) ppm.
$^{2}J_{8\text{-}H,8\text{-}H'}$ = 7.9 Hz, $^{3}J_{6,7}$ = 6.6 Hz, $^{3}J_{P,8\text{-}H'}$ = 3.4 Hz, $^{3}J_{P,8\text{-}H}$ = 2.9 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 13.77 (7-C), 22.23, 23.14, 31.72, 34.68 (3-C), 37.31 (9-C), 57.17 (d, 2.9 Hz, 8-C), 71.83 (d, 1.6 Hz, 1-C), 118.44 (d, 102.1 Hz, 11-C), 130.21 (d, 13.2 Hz, 13-C), 133.25 (d, 11.0 Hz, 12-C), 135.69 (d, 2.6 Hz, 14-C) ppm.

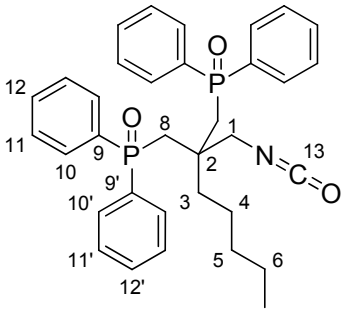
^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 42.474 ppm.

ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 592.3 (6, $[M + 1]^+$), 496.3 (100, $[M - OMs^-]^+$).

Analytik unbekanntes Produkt

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.747 (t, H_3, (^{13}C: s, 13.77 ppm)), 1.06-1.22 (m, H_6, (^{13}C: s, 22.27 ppm; s, 22.99 ppm; s, 31.56 ppm)), 1.67-1.72 (m, H_2, (^{13}C: s, 33.65 ppm)), 2.991 (s, H_3, (^{13}C: s, 37.08 ppm)), 3.104 (s, H_3, (^{13}C: s, 37.08 ppm)), 3.855 (s, H_4, (^{13}C: s, 51.76 ppm)), 4.378 (s, H_2, (^{13}C: s, 70.01 ppm)), 7.32-7.38 (m, H_8, Ph, (^{13}C: d, 128.38 ppm, 12.2 Hz)), 7.57-7.68 (m, H_{28}, Ph, (^{13}C: m, 131.8-131.91 ppm)) ppm.

6.12.10 Synthese von 2,2-Bis[(diphenyl-phosphanoyl)methyl]-1-isocyanato-heptan 128



128

NZ-274

In Anlehnung an die Literatur[69] wurden in einer 100 ml Schotten-Baumann-Flasche 797 mg (1.47 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis[(diphenyl-phosphanoyl)methyl]-1-aminoheptan **130** in 20 ml Dichlormethan gelöst. Dann wurden 20 ml gesättigte $NaHCO_3$-Lösung zugegeben. Zu dem stark gerührten Zweiphasensystem wurden mit Hilfe einer Spritze in einer Portion 1.5 ml (2.9 mmol, 2.0 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20 % in Toluol) gegeben und ein Blasenzähler aufgesetzt. Für 10 min war eine starke Gasentwicklung zu beobachten.

Zur Aufarbeitung wurde nach 15 min starkem Rühren die organische Phase abgetrennt und direkt auf $MgSO_4$ gegeben. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit je etwa 10 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen wurden filtriert und das Lösungsmittel über Nacht im Vakuum entfernt. Das dadurch erhaltene gelbliche Harz wurde aus 25 ml abs. Benzol gefriergetrocknet, wodurch 791 mg (95 %) Produkt **128** als gelblicher styroporartiger Feststoff erhalten wurden.

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.700 (t, 7-H_3), 0.67-0.74 (m, H_2), 0.89-1.01 (m, H_4), 1.46-1.51 (m, 3-H_2), 2.852 (d, 8-H), 2.912 (d, 8-H'), 3.570 (s, 1-H_2), 7.39-7.50 (m, 11/11'-H_8, 12/12'-H_4), 7.75-7.82 (m, 10/10'-H_8) ppm.

$^2J_{8\text{-}H,8\text{-}H'}$ = 15.4 Hz, $^2J_{P,8\text{-}H}$ = 11.5 Hz, $^2J_{P,8\text{-}H'}$ = 11.1 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.3 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.04 (s, 7-C), 22.48 (s), 23.24 (s), 31.71 (s), 34.40 (dd, 70.0 Hz, 4.2 Hz, 8-C), 37.81 (t, 7.0 Hz, 3-C), 43.08 (t, 4.3 Hz, 2-C), 50.65 (t, 8.7 Hz, 1-C), 122.28 (s, 13-C), 128.77 (d, 11.7 Hz, 11/11'-C), 128.78 (d, 11.0 Hz, 11/11'-C), 130.80 (d, 9.2 Hz, 10/10'-C), 130.92 (d, 9.4 Hz, 10/10'-C), 131.67 (d,

2.5 Hz, 12/12'-C), 131.74 (d, 2.5 Hz, 12/12'-C), 134.62 (d, 98.1 Hz, 9-C), 134.69 (d, 98.5 Hz, 9'-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 29.574 ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2265 (N=C=O), 2931, 3057 (CH_2, CH_3) cm^{-1}.

EI-MS: *m/z* (%): 570 (< 1, $[M + 1]^+$), 540 (0.8, $[M - C_2H_5]^+$), 513 (25, $[M - C_2H_2NO]^+$), 498 (3, $[M - C_5H_{11}]^+$), 354 (7, $[M - CH_2OPPh_2]^+$), 215 (54, $[CH_2OPPh_2]^+$), 201 (100, $[OPPh_2]^+$), 77 (8, $[C_6H_5]^+$).

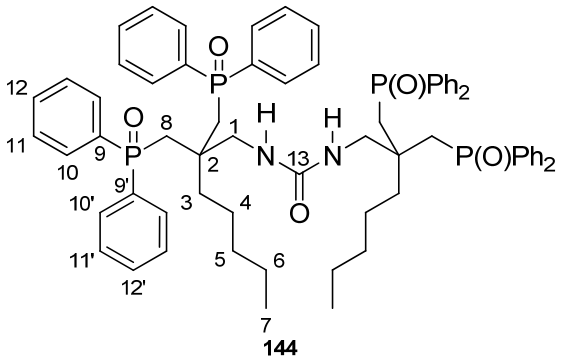
EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	570.2327
	gef.	570.23546 ± 0.005
	($[M + 1]^+$)	

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	498.1388
	gef.	498.14133 ± 0.005
	(Fragment $[M - C_5H_{11}]^+$)	

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	354.1623
	gef.	354.16037 ± 0.005
	(Fragment $[M - CH_2OPPh_2]^+$)	

Das Isocyanat **128** muss möglichst rasch verarbeitet oder unter Argon gelagert werden, da es bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur ansonsten zu dem Harnstoff **144** abreagiert.

Analytik 1,3-Bis[2,2-bis[(diphenylphosphoryl)methyl]heptyl]harnstoff 144



144

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.39-0.46 (m, H_4), 0.588 (t, 7-H_6), 0.74-0.83 (m, H_4), 0.84-0.92 (m, H_4), 1.23-1.30 (m, 3-H_4), 2.721 (dd, 8-H_2), 2.813 (dd, 8-H'$_2$), 2.660 (s, br, (N*H*)$_2$), 3.347 (d, 1-H_4), 7.25-7.47 (m, 10-H_8, 10'-H_8, 12-H_4, 12'-H_4), 7.72-7.80 (m, 11-H_8, 11'-H_8) ppm.
$^{2}J_{8\text{-}H,8\text{-}H'}$ = 15.5 Hz, $^{2}J_{P,8\text{-}H}$ = 12.3 Hz, $^{2}J_{P,8\text{-}H'}$ = 11.0 Hz, $^{3}J_{6,7}$ = 7.3 Hz, $^{4}J_{P,1}$ = 6.5 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.01 (s, 7-C), 22.30 (s), 23.33 (s), 31.81 (s), 36.31 (dd, 69.8 Hz, 5.0 Hz, 8-C), 38.46 (t, 5.5 Hz, 3-C), 43.52 (t, 4.2 Hz, 2-C), 49.15 (t, 8.7 Hz, 1-C), 128.62 (d, 12.2 Hz, 10/10'-C), 128.73 (d, 12.0 Hz, 10/10'-C), 130.61 (d, 9.0 Hz, 11/11'-C), 130.80 (d, 9.3 Hz, 11/11'-C), 131.38 (s, br, 12/12'-C), 131.53 (s, br, 12/12'-C), 134.58 (d, 97.7 Hz, 9-C), 134.99 (d, 98.2 Hz, 9'-C), 159.22 (s, 13-C) ppm.

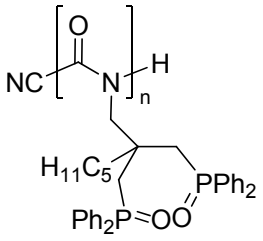
^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 29.769 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2930, 3055 (CH_2, CH_3), 3335 (-CO-*NH*-) cm^{-1}.

ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 1135.6 (100, $[M + Na]^+$), 1113.7 (78, $[M + 1]^+$).

6.13 Polymerisationsversuche mit dem alkylischen Monomer 128

6.13.1 Homopolymerisationsversuche mit NaCN als Initiator



poly-**128**CN

NZ-073

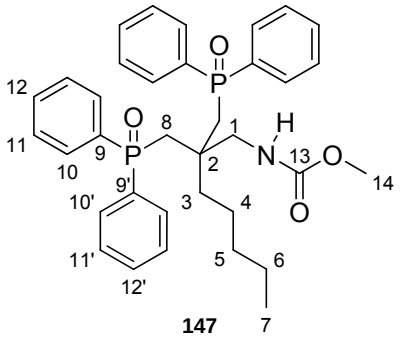
Nach AAV1 wurden 243 mg (0.427 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis[(diphenylphosphanoyl)-methyl]-1-isocyanatoheptan **128** in 6 ml abs. THF mit 0.06 ml (0.013 mmol, 0.02 Äq.) einer gesättigten NaCN-Lösung (0.136 mmol/ml in abs. DMF) bei -95°C umgesetzt. Nach 20 h Rühren wurden 0.85 ml (0.085 mmol, 0.3 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Dabei trat zunächst etwas nicht zentrifugierbarer Niederschlag auf, weshalb das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Der Rückstand wurde in etwas THF

gelöst und die Lösung in ca. 100 ml Petrolether getropft, wobei ein Niederschlag auftrat, der abzentrifugiert werden konnte. Anschließend wurde nochmals in etwas THF gelöst, in Petrolether eingetropft, der entstehende Niederschlag abzentrifugiert und aus abs. Benzol gefriergetrocknet, wodurch 50 mg eines weißen Feststoffes erhalten wurden. Aus den vereinigten Zentrifugaten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Allerdings handelte es sich sowohl bei dem dabei zurückbleibenden Feststoff als auch bei dem Lyophilisat um das Methylcarbamat **147**. Insgesamt wurden 183 mg (73 %) Methylcarbamat **147** als weißer Feststoff erhalten.

NZ-074

Nach AAV1 wurden 238 mg (0.418 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis[(diphenylphosphanoyl)-methyl]-1-isocyanatoheptan **128** in 6 ml abs. THF mit 0.09 ml (0.013 mmol, 0.03 Äq.) einer gesättigten NaCN-Lösung (0.136 mmol/ml in abs. DMF) bei -95°C umgesetzt. Nach 20 h Rühren wurden 1.25 ml (0.125 mmol, 0.3 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Dabei trat zunächst etwas nicht zentrifugierbarer Niederschlag auf, weshalb das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Der Rückstand wurde in etwas THF gelöst und die Lösung in ca. 100 ml Petrolether getropft, wobei ein Niederschlag auftrat, der abzentrifugiert werden konnte. Anschließend wurde nochmals in etwas THF gelöst, in Petrolether eingetropft, der entstehende Niederschlag abzentrifugiert und aus abs. Benzol gefriergetrocknet, wodurch 189 mg eines weißen Feststoffes erhalten wurden. Aus den vereinigten Zentrifugaten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Allerdings handelte es sich sowohl bei dem dabei zurückbleibenden Feststoff als auch bei dem Lyophilisat um Methylcarbamat **147**. Insgesamt wurden 183 mg (73 %) Methylcarbamat **147** als weißer Feststoff erhalten.

Analytik Methyl-2,2-bis[(diphenylphosphoryl)methyl)]heptylcarbamat 147



$\mathbf{R_F}$ = 0.22 (PE/EE = 1:9).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.43-0.52 (m, H_2), 0.622 (t, 7-H_3), 0.74-0.92 (m, H_4), 1.24-1.33 (m, 3-H_2), 2.360 (s, br, N*H*), 2.654 (dd, 8-H), 2.835 (dd, 8-H'), 3.303 (d, 1-H_2), 3.650 (s, 14-H_3), 7.28-7.38 (m, 11/11'-H_4, 12/12'-H_2), 7.41-7.52 (m, 11/11'-H_4, 12/12'-H_2), 7.72-7.78 (m, 10/10'-H_8) ppm.
$^{2}J_{8\text{-}H,8\text{-}H'}$ = 15.3 Hz, $^{2}J_{P,8\text{-}H}$ = 13.2 Hz, $^{2}J_{P,8\text{-}H'}$ = 10.3 Hz, $^{3}J_{6,7}$ = 7.2 Hz, $^{4}J_{P,1}$ = 6.5 Hz.

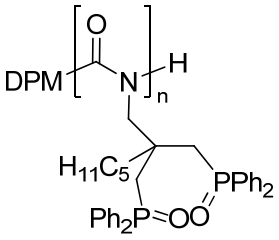
^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 13.97 (s, 7-C), 22.27 (s), 23.24 (s), 31.71 (s), 36.53 (dd, 69.4 Hz, 5.1 Hz, 8-C), 38.54 (t, 4.4 Hz, 3-C), 43.36 (t, 4.5 Hz, 2-C), 50.03 (t, 9.1 Hz, 1-C), 52.07 (s, 14-C), 128.64 (d, 11.8 Hz, 11/11'-C), 128.76 (d, 11.6 Hz, 11/11'-C), 130.52 (d, 9.1 Hz, 10/10'-C), 130.81 (d, 9.4 Hz, 10/10'-C), 131.49 (d, 2.4 Hz, 12/12'-C), 131.66 (d, 2.3 Hz, 12/12'-C), 134.26 (d, 97.9 Hz, 9-C), 134.81 (d, 98.9, 9'-C), 157.91 (s, 13-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 28.739 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 601 (0.4, $[M]^+$), 570 (3, $[M - OCH_3]^+$), 530 (6, $[M - C_5H_{11}]^+$), 400 (10, $[M - OPPh_2]^+$), 313 (100, $[C_{20}H_{28}NP]^+$), 201 (73, $[OPPh_2]^+$), 77 (3, $[C_6H_5]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	601.2511
	gef.	601.24753 ± 0.005
EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	530.165
	gef.	530.16407 ± 0.005
	(Fragment $[M - C_5H_{11}]^+$)	

6.13.2 Homopolymerisationsversuche mit Na-DPM 42 als Initiator



poly-**128**DPM

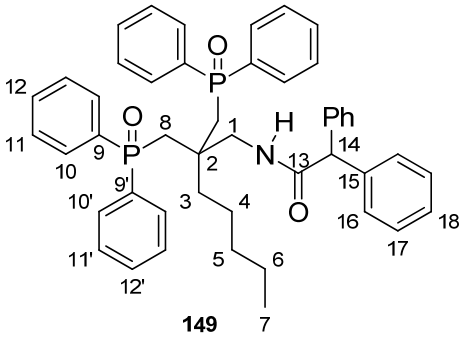
NZ-278

Nach AAV1 wurden 243 mg (0.427 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis[(diphenylphosphanoyl)-methyl]-1-isocyanatoheptan **128** in 2 ml abs. THF mit 0.06 ml (0.009 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.133 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Nach 16 h Rühren wurden 0.85 ml (0.085 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Dabei trat kein Niederschlag auf, weshalb direkt das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wodurch 250 mg gelbes Harz gewonnen wurden. Dabei handelte es sich um ein Stoffgemisch, welches durch eine Flashsäulenchromatographie aufgetrennt wurde (20 g SiO_2; PE/EE = 1:2, 180 ml; PE/EE = 1:9, 200 ml; EE, 200 ml; EE/MeOH = 19:1, 200 ml; MeOH, 200 ml). So konnten 9 mg (2.9 %) verunreinigtes Unimer **149**, 83 mg (32 %) Methylcarbamat **147** und 78 mg (33 %) Harnstoff **144** isoliert werden.

NZ-279

Nach AAV1 wurden 213 mg (0.374 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis[(diphenyl-phosphanoyl)-methyl]-1-isocyanatoheptan **128** in 2 ml abs. THF mit 0.06 ml (0.009 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.133 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Nach 1 h Rühren wurden 0.75 ml (0.075 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, über Nacht gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen. Dabei trat kein Niederschlag auf, weshalb direkt das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wodurch 221 mg gelbes Harz gewonnen wurden. Dabei handelte es sich um ein Stoffgemisch, welches durch eine Flashsäulenchromatographie aufgetrennt wurde (26 g SiO_2; PE/EE = 1:2, 180 ml; PE/EE = 1:9, 200 ml; EE/MeOH = 19:1, 200 ml; MeOH, 200 ml). So konnten 12 mg (4 %) verunreinigtes Unimer **149**, 46 mg (20 %) Methylcarbamat **147** und 58 mg (28 %) Harnstoff **144** isoliert werden.

Analytik *N*-[2,2-Bis((diphenylphosphoryl)methyl)heptyl]-2,2-diphenylacetamid 149



R_F = 0.56 (PE/EE = 1:9).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.34-0.41 (m, H_2), 0.588 (t, 7-H_3), 0.71-0.85 (m, H_4), 1.17-1.22 (m, 3-H_2), 2.624 (dd, 8-H_2), 2.738 (ddd, 8-H'$_2$), 3.431 (d, 1-H_2), 4.943 (s, 14-H), 7.16-7.50 (m, 11-H_4, 11'-H_4, 12-H_2, 12-H'$_2$, 16-H_4, 17-H_4, 18-H_2), 7.63-7.71 (m, 10-H_4, 10'-H_4), 8.679 (t, br, N*H*) ppm.
$^2J_{8\text{-}H,8\text{-}H'}$ = 15.6 Hz, $^2J_{P,8\text{-}H}$ = 12.5 Hz, $^2J_{P,8\text{-}H'}$ = 10.8 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.3 Hz, $^3J_{NH,14}$ = 6.4 Hz, $^4J_{P,8\text{-}H'}$ = 0.9 Hz.

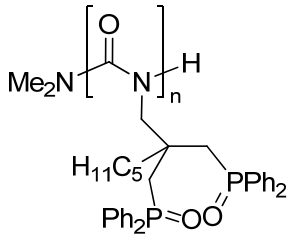
^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.00 (s, 7-C), 22.29 (s), 23.37 (s), 31.70 (s), 36.96 (dd, 68.6 Hz, 5.1 Hz, 8-C), 38.78 (t, 5.2 Hz, 3-C), 43.64 (t, 4.5 Hz, 2-C), 48.42 (t, 9.1 Hz, 1-C), 59.17 (s, 14-C), 126.98 (s, 18-C), 128.55 (s, 16/17-C), 128.69 (d, 11.1 Hz, 11/11'-C), 128.77 (d, 11.0 Hz, 11/11'-C), 128.91 (s, 16/17-C), 130.52 (d, 9.0 Hz, 10/10'-C), 130.74 (d, 9.5 Hz, 10/10'-C), 131.52 (d, 2.3 Hz, 12/12'-C), 131.65 (d, 2.2 Hz, 12/12'-C), 134.23 (d, 98.4 Hz, 9-C), 134.70 (d, 98.8 Hz, 9'-C), 140.04 (s, 15-C), 172.45 (s, 13-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (121 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 29.642 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 737 (< 0.1, $[M]^+$), 666 (< 0.1, $[M - C_5H_{11}]^+$), 570 (92, $[M - CHOPPh_2]^+$), 527 (3, $[M - C_{14}H_{12}NO]^+$), 522 (10, $[M - CH_2OPPh_2]^+$), 513 (34, $[M - C_{15}H_{14}NO]^+$), 382 (100, $[M - C_{24}H_{20}OP]^+$), 215 (18, $[CHOPPh_2]^+$), 201 (75, $[OPPh_2]^+$), 71 (17, $[C_5H_{11}]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 522.2562
gef. 522.25803 ± 0.005
(Fragment $[M - CH_2OPPh_2]^+$)

6.13.3 Versuch der koordinativen Polymerisation mit $CpTiCl_2NMe_2$ als Katalysator



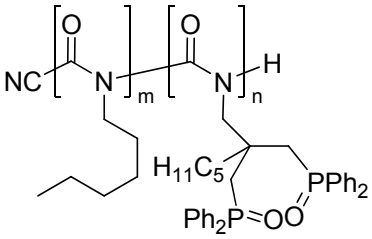
poly-**128**NMe_2

NZ-281

In Anlehnung an die Literatur[98] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 2.4 mg (0.011 mmol, 0.02 Äq.) $CpTiCl_2NMe_2$[256] vorgelegt und mit 0.2 ml abs. THF versetzt. In einem weiteren ausgeheizten, mit Argon gefluteten 10 ml Schlenkkolben mit Septum wurden 300 mg (0.527 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis[(diphenylphosphanoyl)methyl]-1-isocyanatoheptan **128** in 2 ml abs. THF gelöst. Diese Monomerlösung wurde zu der Initiatorlösung gegeben, das Septum gegen einen Glasstopfen getauscht und zusätzlich mit Parafilm abgedichtet. Bei geschlossenem Hahn wurde die orange Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zum Abbruch der Reaktion wurde der Kolben geöffnet und 20 ml THF/MeOH = 19:1 zugegeben. Dann wurde auf 100 ml gerührtes Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftat. Deshalb wurde die entstandene gelbliche Lösung direkt einrotiert, wodurch 299 mg mit etwas Unimer **149** verunreinigtes Methylcarbamat **147** als orangefarbenes Harz erhalten wurden.

6.13.4 Copolymerisationsversuche mit *n*-Hexylisocyanat 61 mit NaCN als Initiator



poly-**61**-*co*-**128**

NZ-080

Nach AAV1 wurden 250 mg (0.439 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis[(diphenylphosphanoyl)-methyl]-1-isocyanatoheptan **128** und 64 mg (0.505 mmol, 1.15 Äq.) HIC **61** in 6 ml

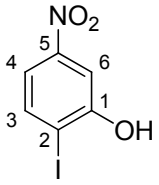
abs. THF mit 0.14 ml (0.019 mmol, 0.043 Äq.) einer gesättigten NaCN-Lösung (0.136 mmol/ml in abs. DMF) bei -95°C umgesetzt. Nach 20 h Rühren wurden 1.9 ml (0.19 mmol, 0.4 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die gelbe Reaktionsmischung in etwa 100 ml Methanol getropft, wobei kein Niederschlag auftrat, weshalb das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Der Rückstand wurde in etwas THF gelöst und die Lösung in ca. 50 ml stark gerührten Petrolether getropft, wobei ein Niederschlag auftrat, der abzentrifugiert werden konnte. Anschließend wurde nochmals in etwas THF gelöst, in Petrolether eingetropft, der entstehende Niederschlag abzentrifugiert und aus abs. Benzol gefriergetrocknet, wodurch 88 mg eines gelblichen Feststoffs erhalten wurden. Aus den vereinigten Zentrifugaten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei 220 mg eines gelben Öls zurückblieben. Allerdings handelte es sich sowohl dabei als auch bei dem Lyophilisat um eine Mischung aus dem Methylcarbamat **147** und dem *n*-Hexylmethylcarbamat **146**. Es waren keine polymeren Anteile enthalten.

NZ-081

Nach AAV1 wurden 250 mg (0.439 mmol, 1.0 Äq.) 2,2-Bis[(diphenylphosphanoyl)-methyl]-1-isocyanatoheptan **128** und 39 mg (0.307 mmol, 0.70 Äq.) HIC **61** in 6 ml abs. THF mit 0.11 ml (0.015 mmol, 0.034 Äq.) einer gesättigten NaCN-Lösung (0.136 mmol/ml in abs. DMF) bei -95°C umgesetzt. Nach 20 h Rühren wurden 1.5 ml (0.15 mmol, 0.34 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die gelbe Reaktionsmischung in etwa 100 ml Methanol getropft, wobei kein Niederschlag auftrat, weshalb das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Der Rückstand wurde in etwas THF gelöst und die Lösung in ca. 50 ml stark gerührten Petrolether getropft, wobei ein Niederschlag auftrat, der abzentrifugiert werden konnte. Anschließend wurde nochmals in etwas THF gelöst, in Petrolether eingetropft, der entstehende Niederschlag abzentrifugiert und aus abs. Benzol gefriergetrocknet, wodurch 132 mg eines weißen Feststoffs erhalten wurden. Aus den vereinigten Zentrifugaten wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei 188 mg eines gelben Öls zurückblieben. Allerdings handelte es sich sowohl dabei als auch bei dem Lyophilisat um eine Mischung aus dem Methylcarbamat **147** und dem *n*-Hexylmethylcarbamat **146**. Es waren keine polymeren Anteile enthalten.

6.14 Synthese der MOM-geschützten Iodnitrophenole 169 und 170

6.14.1 Synthese von 2-Iod-5-nitrophenol 167



167

NZ-MS-02

In Abwandlung einer Literaturvorschrift[202] wurden in einem 1 l Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Rückflusskühler und Tropftrichter 10.17 g (95 %, 62.7 mmol, 1.0 Äq.) 2-Amino-5-nitrophenol **165** in 500 ml halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Der Kolben wurde mit Aluminiumfolie abgedunkelt und die gelbbraune Lösung auf 0°C abgekühlt. Eine Lösung von 4.33 g (62.7 mmol, 1.0 Äq.) $NaNO_2$ in 25 ml Wasser wurde hinzugetropft und die Reaktionsmischung 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 26.02 g (156.7 mmol, 2.5 Äq.) KI in 25 ml Wasser hinzugetropft, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten war und sich die Reaktionsmischung rot verfärbte. Schließlich wurde 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurden 250 ml Essigester hinzugefügt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch viermal mit je 250 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten roten organischen Phasen wurden mit je 250 ml 10%-iger $NaHSO_3$-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und danach über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der zurückbleibende orange-rote Feststoff mit Hilfe einer Kieselgelfritte (100 g SiO_2; PE, 500 ml; PE/EE = 9:1, 1.5 l) aufgereinigt. Dadurch wurden 12.33 g (74 %) Produkt **167** als gelber Feststoff erhalten.

$\mathbf{R_F}$ = 0.31 (PE/EE = 3:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 7.420 (dd, 4-H), 7.605 (d, 6-H), 7.974 (d, 3-H), 11.373 (s, O*H*) ppm.

$^3J_{3,4}$ = 8.6 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.6 Hz.

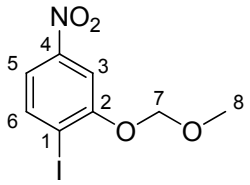
^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 94.56 (2-C), 108.28 (6-C), 115.04 (4-C), 139.71 (3-C), 148.36 (5-C), 157.50 (1-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3484 (O-H), 3104 (C-H), 1509 (N=O), 1337 (N=O), 1024 (C-I) cm^{-1}.

EI-MS: *m/z* (%): 265 (100, $[M]^+$), 219 (13, $[C_6H_3IO]^+$), 139 (68, $[C_6H_3NO]^+$), 93 (25, $[C_6H_5O]^+$).

Smp. = 146-148°C.

6.14.2 Synthese von 1-Iod-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen 169



169

NZ-185

In Anlehnung an die Literatur[134] wurden in einem mit Argon gefluteten ausgeheizten 500 ml Schlenkkolben mit Septum und Magnetrührstäbchen 20.00 g (75.5 mmol, 1.0 Äq.) 2-Iod-5-nitrophenol **167** in 250 ml abs. Aceton gelöst. 20.86 g (150.9 mmol, 2.0 Äq.) K_2CO_3 wurden zugefügt und die sich rot verfärbende Suspension bei Raumtemperatur eine Stunde heftig gerührt. Zu der auf 0°C abgekühlten Reaktionsmischung wurden anschließend mit Hilfe einer Spritze 8.6 ml (113.2 mmol, 1.5 Äq.) Methoxymethylchlorid gegeben. Es wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 17 h bei dieser Temperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde die Suspension filtriert und das Lösungsmittel des schwach gelben Filtrats im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Ether und Wasser versetzt und nach Trennung der Phasen noch zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten gelben organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dadurch wurden 23.27 g (quant.) Produkt **169** als hellgelber glänzender Feststoff erhalten.

$\mathbf{R_F}$ = 0.57 (PE/EE = 2:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.533 (s, 8-H_3), 5.340 (s, 7-H_2), 7.629 (dd, 5-H), 7.888 (d, 3-H), 7.968 (d, 6-H) ppm.

$^3J_{5,6}$ = 8.6 Hz, $^4J_{5,3}$ = 2.5 Hz.

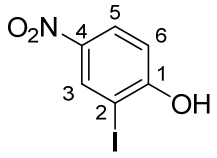
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.91 (8-C), 95.36 (7-C), 95.93 (1-C), 109.13 (3-C), 117.98 (5-C), 139.98 (6-C), 149.34 (4-C), 156.79 (2-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 309 (10, $[M]^+$), 45 (100, $[CH_2OCH_3]^+$).

$C_8H_8INO_4$ (%)	ber.	C 31.09	H 2.61	N 4.53
	gef.	C 31.17	H 2.697	N 4.444

Smp. = 91-92°C.

6.14.3 Synthese von 2-Iod-4-nitrophenol 168



168

NZ-332

In Abwandlung einer Literaturvorschrift[202] wurden in einem 1 l Dreihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Rückflusskühler und Tropftrichter 10.00 g (99 %, 64.2 mmol, 1.0 Äq.) 2-Amino-4-nitrophenol **166** mit 500 ml halbkonzentrierter Salzsäure versetzt. Der Kolben wurde mit Aluminiumfolie abgedunkelt und die braune trübe Mischung auf 0°C abgekühlt. Eine Lösung von 4.43 g (64.2 mmol, 1.0 Äq.) $NaNO_2$ in 20 ml Wasser wurde innerhalb von 5 min hinzugetropft und 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 26.66 g (160.6 mmol, 2.5 Äq.) KI in 25 ml Wasser innerhalb von 10 min hinzugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung orange verfärbte. Schließlich wurde 3 d bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurden 250 ml Essigester hinzugefügt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit je 150 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten dunkelroten organischen Phasen wurden mit je 300 ml 6%-iger $NaHSO_3$-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und danach über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das zurückbleibende rote zähflüssige Öl mit Hilfe einer Kieselgelfritte (100 g SiO_2; PE, 500 ml; PE/EE = 9:1, 2.0 l; PE/EE = 7:1, 1.28 l) aufgereinigt. Dadurch wurden 12.26 g (72 %) Produkt **168** als gelber Feststoff erhalten.

R_F = 0.32 (PE/EE = 2:1).

^{1}**H-NMR** (DMSO-d_6, 500 MHz, 300 K) δ = 7.077 (d, 6-H), 8.200 (dd, 5-H), 8.560 (d, 3-H), 12.019 (s, O*H*) ppm.
$^{3}J_{5,6}$ = 9.0 Hz, $^{4}J_{3,5}$ = 2.8 Hz.

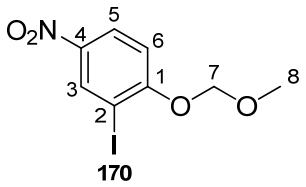
^{13}**C-NMR** (DMSO-d_6, 125 MHz, 300 K) δ = 84.39 (2-C), 114.31 (6-C), 125.78 (5-C), 134.53 (3-C), 140.19 (4-C), 163.13 (1-C) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3551 (O-H), 3163 (C-H), 1581 (N=O), 1323 (N=O) cm^{-1}.

EI-MS: *m/z* (%): 265 (100, $[M]^+$).

Smp. = 63-73°C.

6.14.4 Synthese von 2-Iod-1-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen 170



NZ-380

In Anlehnung an die Literatur[134] wurden in einem mit Argon gefluteten, ausgeheizten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 12.00 g (45.3 mmol, 1.0 Äq.) 2-Iod-4-nitrophenol in 130 ml abs. Aceton gelöst. Zu der gelben Lösung wurden 12.52 g (90.6 mmol, 2.0 Äq.) K_2CO_3 gegeben und 1 h heftig gerührt. Dann wurde die orangefarbene Suspension auf 0°C abgekühlt, 5.2 ml (67.9 mmol, 1.5 Äq.) Methoxymethylchlorid hinzugetropft und 19 h bei RT gerührt.
Zur Aufarbeitung wurde die Suspension filtriert und das Lösungsmittel des schwach gelben Filtrats im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit 300 ml Ether und 100 ml Wasser versetzt und nach Trennung der Phasen noch einmal mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten gelben organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dadurch wurden 13.97 g (quant.) Produkt **170** als hellgelber Feststoff erhalten.

$\mathbf{R_F}$ = 0.18 (PE/EE = 9:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.515 (s, 8-H_3), 5.339 (s, 7-H_2), 7.131 (d, 6-H), 8.196 (dd, 5-H), 8.659 (d, 3-H) ppm.
$^{3}J_{5,6}$ = 9.1 Hz, $^{4}J_{3,5}$ = 2.7 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.97 (8-C), 86.07 (2-C), 95.18 (7-C), 113.24 (6-C), 125.54 (5-C), 135.25 (3-C), 142.67 (4-C), 161.13 (1-C) ppm.

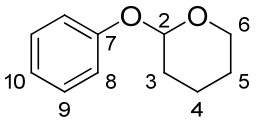
EI-MS: *m/z* (%):309 (17, $[M]^+$), 45 (100, $[CH_2OCH_3]^+$).

$C_8H_8INO_4$ (%)	ber.	C 31.09	H 2.61	N 4.53
	gef	C 31.38	H 2.731	N 4.639

Smp. = 86.5-89.0°C.

6.15 Synthese der THP-Boronsäure 160a

6.15.1 Synthese von 2-Phenoxy-tetrahydropyran 162a



162a

NZ-126

Nach der Literaturvorschrift[203] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 1 l Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 12.0 g (127.5 mmol, 1.0 Äq.) Phenol **163a**, 3.2 g (12.8 mmol, 0.1 Äq.) Pyridinium-*para*-toluolsulfonat und 23.1 ml (255.0 mmol, 2.0 Äq.) 3,4-Dihydro-2*H*-pyran in 400 ml abs. Dichlormethan gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt.
Zur Aufarbeitung wurde mit 400 ml halbkonzentrierter Kochsalzlösung gewaschen und die wässrige Phase dreimal mit je 150 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nochmals mit halbkonzentrierter Kochsalzlösung gewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach destillativer Aufreinigung wurden 22.7 g (quant., Lit[203] 97 %) Produkt **162a** als farbloses Öl erhalten.

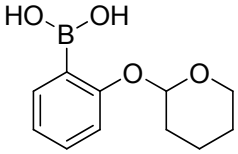
R_F = 0.60 (PE/EE = 5:1).

Sdp. = 110-115°C (0.1 mbar); Lit.[258] 79-80°C (3 mbar).

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 1.53-1.76 (m, H_3), 1.82-1.90 (m, H_2), 1.90-2.10 (m, H), 3.56-3.64 (m, 6-H), 3.87-3.97 (m, 6-H'), 5.416 (t, 2-H), 6.94-7.00 (m, 10-H), 7.02-7.08 (m, 8-H_2), 7.24-7.31 (m, 9-H_2) ppm.
$^{3}J_{5,6}$ = 3.3 Hz.

^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 18.88, 25.25, 30.44, 60.07 (6-C), 96.39 (2-C), 116.50, 121.59, 129.37, 157.10 (7-C) ppm.

6.15.2 Synthese von 2-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-phenylboronsäure 160a



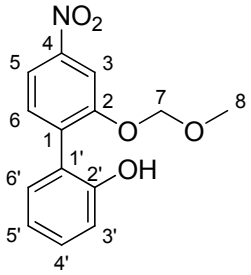
160a

NZ-127

Nach Literaturvorschrift[203] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 500 ml Schlenkkolben 10.46 g (58.67 mmol, 1.0 Äq.) 2–Phenoxytetrahydropyran **162a** in 250 ml abs. THF gelöst, auf -78°C abgekühlt und tropfenweise 35.2 ml (88.00 mmol, 1.5 Äq.) *n*BuLi-Lösung hinzugefügt. Nach 15 min Rühren bei -78°C wurde für weitere 75 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung wieder auf -78°C abgekühlt und 33.5 ml (146.67 mmol, 2.5 Äq.) Triisopropylborat mit Hilfe einer Spritzenpumpe innerhalb von 30 min hinzugetropft. Die entstandene weiße Suspension wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt.
Zur Aufarbeitung wurde auf 200 ml Eiswasser gegeben und die wässrige Phase dreimal mit je 200 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Durch Entfernung Lösungsmittel im Vakuum wurden 14.87 g (quant., Lit.[203] quant.) Produkt **160a** als gelbliches Öl erhalten, das ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurde.

6.16 Triflatroute

6.16.1 Synthese von 2-Methoxymethyloxy-4-nitrobiphenyl-2'-ol 171



171

NZ-117

In Anlehnung an die Literatur[204] wurden in einem 50 ml Rundkolben 1.03 g (4.63 mmol, 1.3 Äq.) 2-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-phenylboronsäure **160a** in 17 ml Methanol gelöst und 1.10 g (3.56 mmol, 1.0 Äq.) 1-Iod-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **169** dazugegeben. Außerdem wurden zu der entstandenen Suspension 38 mg (0.35 mmol, 0.1 Äq.) Pd-schwarz und 1.36 g (23.43 mmol, 6.6 Äq.) Kaliumfluorid gegeben. Dann wurde die Mischung 15 h zum Rückfluss erhitzt, wobei sich das MOM-geschützte Iodnitrophenol **169** vollständig löste.

Zur Aufarbeitung wurde die rote Lösung mit einer Pipette vom Pd-schwarz abgenommen. Zu dem verbleibenden Katalysator wurde so lange frisches Methanol gegeben und dieses zu der roten Lösung pipettiert, bis die überstehende Lösung farblos blieb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende organgerote Rückstand mit einer Mischung aus Wasser und Essigester aufgenommen. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase noch zweimal mit Essigester extrahiert, die vereinigten Extrakte mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch aufgereinigt (60 g SiO_2; PE/EE = 9:1, 400 ml; PE/EE = 7:1, 400 ml), wodurch 259 mg (26 %) Produkt **171** als gelber Feststoff erhalten wurden. Zusätzlich wurden 343 mg (35 %) des Regioisomers 2'-Methoxymethyloxy-4-nitrobiphenyl-2-ol **172** als farbloses Harz isoliert.

$\mathbf{R_F}$ = 0.3 (PE/EE = 2:1).

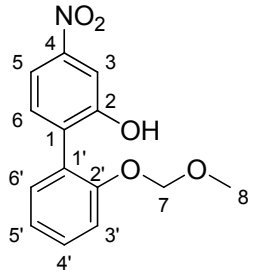
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.428 (s, 8-H_3), 5.220 (s, 7-H_2), 5.726 (s, br, O*H*), 7.01-7.08 (m, 3'-H, 5'-H), 7.231 (dd, 6'-H), 7.349 (ddd, 4'-H), 7.495 (d, 6-H), 8.011 (dd, 5-H), 8.121 (d, 3-H) ppm.
$^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^3J_{3',4'}$ = 7.8 Hz, $^3J_{4',5'}$ = 7.8 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 7.7 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.2 Hz, $^3J_{4',6'}$ = 1.7 Hz.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.95 (8-C), 96.03 (7-C), 111.13 (3-C), 117.63 (3'-C), 118.04 (5-C), 121.41 (5'-C), 124.36 (1'-C), 130.54 (4'-C), 131.20 (6'-C), 132.85 (6-C), 135.35 (1-C), 148.53 (4-C), 153.49 (2'-C), 154.12 (2-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 275 (13, $[M]^+$), 214 (3, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 45 (100, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 275.0793
gef. 275.07646 ± 0.005

Analytik 2'-Methoxymethyloxy-4-nitrobiphenyl-2-ol 172



172

R_F = 0.44 (PE/EE = 2:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.383 (s, 8-H_3), 5.163 (s, 7-H_2), 5.834 (s, br, O*H*), 7.069 (ddd, 5'-H), 7.22-7.26 (m, 3'-H, 6'-H), 7.361 (ddd, 4'-H), 7.431 (d, 6-H), 7.936 (dd, 5-H), 8.081 (d, 3-H) ppm.
$^3J_{3',4'}$ = 8.5 Hz, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 7.4 Hz, $^3J_{4',5'}$ = 7.3 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 7.7 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.2 Hz, $^4J_{4',6'}$ = 1.7 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 1.2 Hz.

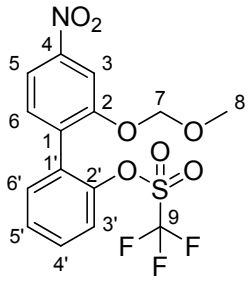
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.39 (8-C), 95.37 (7-C), 110.28 (3-C), 115.50 (3'-C), 116.60 (5-C), 121.51 (5'-C), 126.76 (1'-C), 129.81 (4'-C), 130.87 (6'-C), 132.11 (6-C), 136.33 (1-C), 148.11 (4-C), 154.25 (2'-C), 155.39 (2-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 275 (45, $[M]^+$), 214 (2, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 45 (100, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 275.0793

gef. 275.07630± 0.005

6.16.2 Synthese von 2-(Methoxymethyloxy)-4-nitrobiphenyl-2-yl-trifluoromethansulfonat 175



175

NZ-104

In Anlehnung an die Literatur[201] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 470 mg (1.71 mmol, 1.0 Äq.) 2-Methoxymethyloxy-4-nitro-biphenyl-2'-ol **171** in 10 ml abs. Dichlormethan gelöst. Zu der gelben Lösung wurden 0.2 ml (2.56 mmol, 1.5 Äq.) Pyridin gegeben, auf 0°C abgekühlt und 0.4 ml (2.05 mmol, 1.2 Äq.) das Triflatanhydrid zugegeben. Die dadurch entstandene orange Suspension wurde anschließend 16 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit 10 ml Essigester aufgenommen. Dann wurde mit 6 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung, 6 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde flashchromatographisch aufgereinigt (52 SiO_2; PE/EE = 5:1, 300 ml), wodurch 589 mg (85 %) Produkt **175** als gelbes Öl erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.42 (PE/EE = 2:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.422 (s, 8-H_3), 5.216 (s, 7-H_2), 7.403 (dd, 6'-H), 7.414 (dd, 3'-H), 7.423 (d, 6-H), 7.488 (ddd, 4'-H), 7.527 (ddd, 5'-H), 7.974 (dd, 5-H), 8.128 (d, 3-H), ppm.

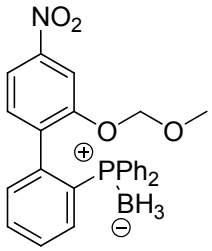
$^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 7.9 Hz, $^3J_{3',4'}$ = 7.5 Hz, $^3J_{4',5'}$ = 7.5 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.2 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 1.9 Hz, $^3J_{4',6'}$ = 1.4 Hz.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.59 (s, 8-C), 95.28 (s, 7-C), 109.89 (s, 3-C), 116.77 (s, 5-C), 118.48 (q, 9-C), 121.80 (s, 6'-C), 128.54 (s, 4'-C), 130.39 (s, 5'-C), 130.76 (s, 1'-C), 132.09 (s, 6-C), 132.14 (s, 1-C), 132.16 (s, 3'-C), 147.25 (s, 2'-C), 149.32 (s, 4-C), 155.26 (s, 1-C) ppm.
$^3J_{F,9}$= 320.7 Hz.

EI-MS: *m/z* (%): 407 (6, $[M]^+$), 69 (6, $[CF_3]^+$), 45 (100, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	407.0286
	gef.	407.03107 ± 0.005

6.16.3 Versuch der Synthese von 2-(methoxymethyloxy)-4-nitrobiphenyl-2'-yl)diphenylphosphanboran 176a



176a

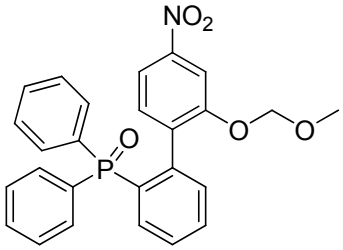
NZ-108

In Anlehnung an die Literatur[201] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler mit Dreiwegehahn mit Ballon und Anschluss zur Schlenkline 556 mg (2.78 mmol, 2.00 Äq.) Diphenylphosphanboran, 17 mg (0.07 mmol, 0.05 Äq.) $Pd(OAc)_2$ und 30 mg (0.07 mmol, 0.05 Äq.) dppb vorgelegt. Durch das Septum wurden mit Hilfe einer Spritze erst 566 mg (1.39 mmol, 1.00 Äq.) 2-(Methoxymethyloxy)-4-nitrobiphenyl-2-yl-trifluoromethansulfonat **175**, gelöst in 6 ml abs. DMSO, und anschließend 1.08 ml (5.56 mmol, 4.00 Äq.) Diisopropylethylamin zugegeben. Das Septum wurde gegen einen Glasstopfen getauscht und die dunkelbraune Lösung über 15 h bei 100°C gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung sechsmal mit Petrolether extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten Petroletherphasen zweimal mit Wasser und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und der Petrolether im Vakuum entfernt. Dann wurde die braune DMSO-Phase mit etwas Wasser versetzt und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen

werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dadurch verbleibende Rückstand wurde flashchromatographisch aufgetrennt (66 g SiO_2; PE/EE = 9:1, 300 ml; PE/EE = 5:1, 300 ml; PE/EE = 2:1, 300 ml; PE/EE = 1:2, 300 ml; PE/EE = 1:5, 300 ml; PE/EE = 1:9, 300 ml), wodurch allerdings nur unidentifizierbare Mischfraktionen erhalten werden konnten.

6.16.4 Versuch der Synthese von (2-Methoxymethyloxy-4-nitro-biphenyl-2'-yl)-diphenyl-phosphanoxid 176b



176b

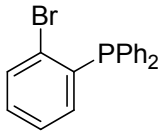
NZ-119

In Anlehnung an die Literatur[201] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 50 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler mit Dreiwegehahn mit Ballon und Anschluss zur Schlenkline 536 mg (2.65 mmol, 2.00 Äq.) Diphenylphosphanoxid, 15.93 mg (0.07 mmol, 0.05 Äq.) $Pd(OAc)_2$ und 29 mg (0.07 mmol, 0.05 Äq.) dppb vorgelegt. Durch das Septum wurden mit Hilfe einer Spritze erst 540 mg (1.33 mmol, 1.00 Äq.) 2-(Methoxymethyloxy)-4-nitrobiphenyl-2-yl-trifluoromethansulfonat **175**, gelöst in 6 ml abs. DMSO, und anschließend 0.9 ml (5.30 mmol, 4.00 Äq.) Diisopropylethylamin zugegeben. Das Septum wurde gegen einen Glasstopfen getauscht und die dunkelbraune Lösung über 15 h bei 100°C gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde mit etwas Wasser versetzt und viermal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dadurch erhaltene Rückstand wurde flashchromatographisch aufgetrennt (52 g SiO_2; PE/EE = 7:1, 240 ml; PE/EE = 5:1, 240 ml; PE/EE = 2:1, 300 ml; PE/EE = 1:1, 300 ml; EE, 400 ml; MeOH, 300 ml), wodurch neben 152 mg (28 %) Edukt **175** als gelbes Harz allerdings nur unidentifizierbare Mischfraktionen erhalten werden konnten.

6.17 Synthese der phosphanfunktionalisierten Boronsäurederivate

6.17.1 Synthese von (2-Bromophenyl)-diphenylphosphan 182



182

NZ-101

Nach der Literatur[211] wurden in einem 250 ml Dreihalskolben mit Anschluss zur Schlenkline, Septum und Tropftrichter mit Septum 2.0 ml (16.58 mmol, 1.0 Äq.) 1,2-Dibrombenzol **179a** in 80 ml Ether/THF = 1:1 gelöst. Dann wurde auf -115°C gekühlt (Kältebad aus Ether/Aceton/Petrolether = 17:2:1 und flüssigem Stickstoff) und 5.59 g (15.75 mmol, 0.95 Äq.) *n*BuLi-Lösung (T = 2.819 mmol/g) zugegeben. Die leicht gelbliche Lösung wurde 1 h bei -115°C gerührt. Anschließend wurden in dem Tropftrichter 3.66 g Chlordiphenylphosphan in 30 ml abs. Ether gelöst und diese Lösung über 30 min bei -115°C zu der Reaktionsmischung getropft, wobei eine rötliche Suspension entstand. Es wurde weitere 30 min bei -115°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei sich die Suspension entfärbte.

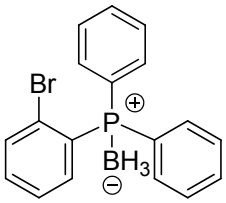
Zur Aufarbeitung wurde in einen 250 ml Einhalskolben überführt und das Lösungsmittel über Nacht im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mit Hilfe einer Kieselgelfritte (100 g SiO_2; PE, 400 ml) aufgereinigt, wodurch 5.0 g (93 %, Lit.[211] 76 %) Produkt **182** als gelbliches Öl erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.39 (PE/EE = 19:1).

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 6.73-6.78 (m, H), 7.16-7.21 (m, H_2), 7.24-7.39 (m, H_{10}), 7.56-7.62 (m, H) ppm.

^{31}**P-NMR** (121 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = -5.066 ppm.

6.17.2 Synthese von (2-Bromophenyl)-diphenylphosphanboran 183



183

NZ-124

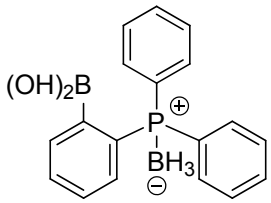
In einem mit Argon gefluteten 50 ml Rundkolben mit Y-Stück mit Septum und Anschluss zur Schlenkline wurden 3.70 g (10.85 mmol, 1.0 Äq.) (2-Bromophenyl)-diphenylphosphan **182** in 85 ml abs. THF gelöst. Die farblose Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und 11.9 ml (11.93 mmol, 1.1 Äq.) Boran-THF-Komplex (1.0 M in THF) zugegeben. Dann wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und 25 h gerührt.
Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 3.58 g (93 %) Produkt **183** als weißer Feststoff erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.16 (PE/EE = 19:1).

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.80-1.93 („q“, br, BH_3), 7.27-7.39 (m, H_3), 7.41-7.57 (m, H_6), 7.62-7.73 (m, H_5) ppm.

^{31}**P-NMR** (121 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 26.699 (d, br) ppm.
$^{1}J_{B,P}$ = 58.7 Hz.

6.17.3 Synthese von 2-(Diphenylphosphanboran)-phenylboronsäure 184



184

NZ-129

In Anlehnung an die Literatur[259] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 1.00 g (2.82 mmol, 1.0 Äq.) (2-Bromophenyl)-diphenylphosphanboran **183** in 15 ml abs. THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Zu der farblosen Lösung wurden 1.4 ml (3.38 mmol, 1.2 Äq.) *n*BuLi-Lösung getropft, wobei sich die Lösung hellrot verfärbte. Dann wurde 30 min

bei -78°C gerührt, wobei sich die Reaktionslösung trübte. Parallel dazu wurde in einem weiteren ausgeheizten, mit Argon gefluteten 50 ml Schlenkkolben 1.3 ml (5.63 mmol, 2.0 Äq.) Triisopropylborat in 7.5 ml abs. THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde mit Hilfe einer Doppelkanüle die Lösung des Lithiumorganyls gegeben. Nach der Zugabe wurde die weiterhin hellrote und trübe Reaktionsmischung 30 min bei -78°C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei die Trübung verschwand und 17 h gerührt.
Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch auf 20 ml 10%ige Salzsäure gegeben, wobei sich das Gemisch entfärbte. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es blieben 914 mg (quant.) Produkt **184** als weißer Schaum zurück, welcher ohne weitere Aufreinigung direkt eingesetzt wurde. Der Versuch einer flashchromatographischen Aufreinigung schlug fehl. Auf eine vollständige Analytik wurde verzichtet, da die Boronsäure stets als Rohprodukt weiterverarbeitet wurde.

$\mathbf{R_F}$ = 0.2 (PE/EE = 9:1).

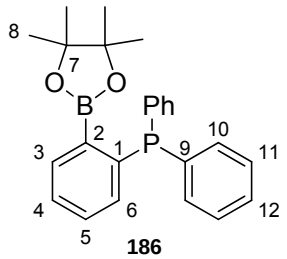
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.77-1.34 („q“, br, BH_3),7.42-7.63 (m, H_{10}), 7.69-7.79 (m, H_4) ppm.

^{31}**P-NMR** (121 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 20.907 ppm.
$^3J_{B,P}$ = 61.9 Hz.

EI-MS: *m/z* (%): 318 (2, $[M - 1]^+$), 306 (11, $[M - BH_3]^+$), 262 (100, $[M - BH_3 - B(OH)_2]^+$).

ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 319.4 ($[M]^+$).

6.17.4 Synthese von Diphenyl-[2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-phosphan 186



186

Variante 1 aus (2-Bromophenyl)-diphenylphosphan 182

NZ-151

In Anlehnung an die Literatur[207] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 100 ml Rundkolben mit Y-Stück mit Septum und Anschluss zur Schlenkline 2.60 g (7.62 mmol, 1.0 Äq.) (2-Bromophenyl)-diphenylphosphan **182** in 20 ml abs. THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Zu der gelblichen Lösung wurden 3.2 ml (8.00 mmol, 1.05 Äq.) *n*BuLi-Lösung getropft und die nun rote Lösung 1 h gerührt. Anschließend wurden 1.7 ml (15.24 mmol, 2.0 Äq.) Trimethylborat zu dem Reaktionsgemisch gegeben und auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach 30 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zu dem dadurch erhaltenen rosa Rückstand wurden 20 ml Toluol und 946 mg (8.00 mmol, 1.05 Äq.) Pinakol gegeben und auf den Kolben wiederum ein Y-Stück mit Kühler aufgesetzt und bis zum Rückfluss erhitzt. Dann wurden 865 mg (16.18 mmol, 2.1 Äq.) NH_4Cl zugegeben und 2 h zum Rückfluss erhitzt.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand in 70 ml Dichlormethan und 100 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dadurch erhaltene Rückstand wurde flashchromatographisch aufgereinigt (PE, 1 l; PE/EE = 19:1, 1 l; PE/EE = 9:1, 1 l), wodurch 1.51 g (51 %) etwas verunreinigtes Produkt **186** als gelbliches viskoses Öl erhalten wurden.

Variante 2 aus (2-Bromophenyl)-diphenyl-phosphanboran 183

NZ-139

In Anlehnung an die Literatur[207] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 50 ml Rundkolben mit Y-Stück mit Septum und Anschluss zur Schlenkline 1.00 g (2.82 mmol, 1.0 Äq.) (2-Bromophenyl)-diphenylphosphanboran **183** in 6 ml abs. THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Zu der gelblichen Lösung wurden 1.2 ml (2.96 mmol, 1.05 Äq.) *n*BuLi-Lösung getropft und die nun rote Lösung 1 h gerührt. Danach war die Reaktionsmischung trüb und ließ sich nicht mehr rühren. Anschließend wurden 0.6 ml (5.63 mmol, 2.0 Äq.) Trimethylborat zu dem Reaktionsgemisch gegeben und auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei das Gemisch wieder rührfähig wurde und sich gelblich verfärbte. Nach 40 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zu dem dadurch erhaltenen farblosen Rückstand wurden 6 ml Toluol und 350 mg (2.96 mmol, 1.05 Äq.) Pinakol gegeben und auf den Kolben wiederum ein Y-Stück mit Kühler aufgesetzt und bis zum Rückfluss erhitzt. Dann wurden 301 mg (5.63 mmol, 2.0 Äq.) NH_4Cl zugegeben und 2 h zum Rückfluss erhitzt.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand in 50 ml Dichlormethan und gesättigter $NaHCO_3$-Lösung aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dadurch erhaltene Rückstand wurde flashchromatographisch aufgereinigt (52 g SiO_2; PE/Me_2NEt = 1:0.01, 404 ml; PE/EE/Me_2NEt = 19:1:0.01, 404 ml), wodurch 466 mg (43 %) Produkt **186** als farbloses Öl erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.58 (PE/EE/Me_2NEt = 2:1:0.01).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 1.102 (s, 8-H_{12}), 6.77-6.81 (m, 6-H), 7.24-7.29 (m, 4-H, 5-H), 7.29-7.32 (m, 10-H, 11-H, 12-H), 7.80-7.83 (m, 3-H) ppm.

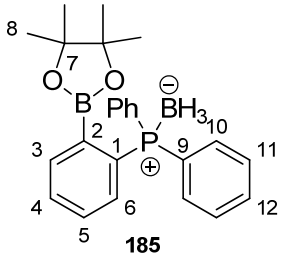
^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 24.68 (s, 8-C), 84.04 (s, 7-C), 127.32 (s, 4-C), 128.53 (d, 7.2 Hz, 11-C), 128.59 (s, 12-C), 130.62 (s, 5-C), 132.33 (d, 1.3 Hz, 6-C), 134.39 (d, 20.1 Hz, 10-C), 135.62 (d, 8.9 Hz), 138.65 (d, 11.9 Hz) 143.96 (d, 18.4 Hz, 1-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = -3.543 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 388 (4, $[M]^+$), 305 (100, $[M - C_6H_{12} + 1]^+$), 304 (20, $[M - C_6H_{12}]^+$), 262 (40, $[M - C_6H_{12}O_2B + 1]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	388.1763
	gef.	388.1751 ± 0.005

6.17.5 Synthese von [Diphenyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)phosphonio]trihydroborat 185



185

NZ-143

In einem mit Argon gefluteten 50 ml Rundkolben mit Y-Stück mit Septum und Anschluss zur Schlenkline wurden 450 mg (1.16 mmol, 1.0 Äq.) (2-Bromophenyl)-diphenylphosphan **182** in 10 ml abs. THF gelöst. Die farblose Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und 1.3 ml (1.28 mmol, 1.1 Äq.) Boran-THF-Komplex (1.0 M in THF) zugegeben. Dann wurde langsam auf Raumtemperatur aufgetaut und 16 h gerührt.
Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 534 mg (quant.) Produkt **185** als farbloses Harz erhalten wurden, welches ohne weitere Aufreinigung eingesetzt wurde.

$\mathbf{R_F}$ = 0.53 (PE/EE/Me_2NEt = 2:1:0.01).

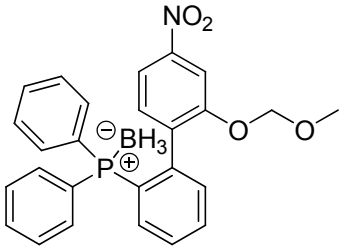
^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 1.019 (s, 8-H_{12}), 7.22-7.30 (m, H), 7.30-7.73 (m, H_{12}), 7.912 (dddd, 7.3 Hz, 3.1 Hz, 1.6 Hz, 0.5 Hz, H) ppm.

^{31}**P-NMR** (121 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 24.711 (d, br) ppm.
$^1J_{B,P}$ = 50.6 Hz.

ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 411.3 ($[M - BH_3 + Na]^+$).

6.18 Kupplungsversuche mit den phosphanfunktionalisierten Boronsäurederivaten

6.18.1 Versuch der Synthese von [(2-(Methoxymethyloxy)-4-nitrobiphenyl-2'-yl)-diphenylphosphonio]trihydroborat 187



187

Variante 1 mit 2-(Diphenylphosphanboran)phenylboronsäure 184

NZ-132

In Anlehnung an die Literatur[204] wurden 435 mg (1.41 mmol, 1.0 Äq.) 1-Iod-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **169** und 900 mg (2.81 mmol, 2.0 Äq.) 2-(Diphenylphosphanboran)-phenylboronsäure **184** in 12 ml Methanol gelöst. Zu der roten Lösung wurden 531 mg (9.14 mmol, 6.5 Äq.) Kaliumfluorid und 75 mg (0.70 mmol, 0.5 Äq.) Pd-schwarz gegeben und für 2 d zum Rückfluss erhitzt.

Zur Aufarbeitung wurde die rote Lösung mit einer Pipette vom Pd-schwarz abgenommen. Zu dem verbleibenden Katalysator wurde so lange frisches Methanol gegeben und dieses zu der roten Lösung pipettiert, bis die überstehende Lösung farblos blieb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der verbleibende braunrote Feststoff mit einer Mischung aus Essigester und Wasser aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase noch zweimal mit Essigester extrahiert. Die vereinigten gelben organischen Phasen wurden gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand (1.06 g braunrotes Öl) wurde einer Flashchromatographie unterzogen, wodurch jedoch lediglich unidentifizierbare Produkte erhalten wurden.

Variante 2 mit [Diphenyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)-phosphonio]-trihydroborat 185

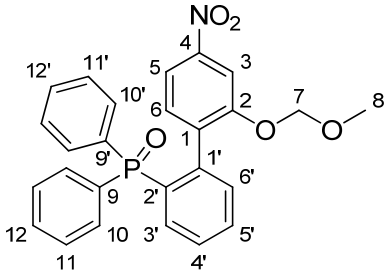
NZ-146

In Anlehnung an die Literatur[207] wurden in einem mit Argon gefluteten 50 ml Zweihalskolben mit Septum und Rückflusskühler mit aufgesetztem Dreiwegehahn mit

Ballon und Anschluss zur Schlenkline 200 mg (0.50 mmol, 1.2 Äq.) [Diphenyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)phosphonio]-trihydroborat **185** und 128 mg (0.41 mmol, 1.0 Äq.) 1-Iod-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **169** in 15 ml Benzol und 14 ml Ethanol gelöst. Dann wurde eine Lösung von 88 mg (0.83 mmol, 2.0 Äq.) Na_2CO_3 in 12 ml Wasser zugegeben, wobei sich die Lösung trübte und gelb verfärbte. Anschließend wurde das Septum gegen einen Stopfen getauscht, zum Rückfluss erhitzt, etwas abgekühlt und 7 mg (0.01 mmol, 0.02 Äq.) $Pd(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$ zugegeben. Es wurde 3 h zum Rückfluss erhitzt, nochmals 9 mg (0.01 mmol, 0.3 Äq.) $Pd(dppf)Cl_2 \cdot CH_2Cl_2$ zugegeben und weitere 16 h zum Rückfluss.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Dadurch wurden 264 mg gelbes Harz als Rohprodukt erhalten, welches laut NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Analyse kein Kupplungsprodukt enthielt, weshalb es verworfen wurde.

6.18.2 Synthese von (2-Methoxymethyloxy-4-nitro-biphenyl-2'-yl)-diphenyl-phosphanoxid 176b mit Diphenyl-[2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxa-borolan-2-yl)-phenyl]-phosphan 186



176b

NZ-152

In Anlehnung an die Literatur[213] wurden an der Luft in einen 25 ml Zweihalskolben 300 mg (0.97 mmol, 1.0 Äq.) 1-Iod-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **169**, 452 mg (1.17 mmol, 1.2 Äq.) Diphenyl-[2-(4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolan-2-yl)-phenyl]-phosphan **186**, 132 mg (0.19 mmol, 0.2 Äq.) PEPPSI™-IPr und 402 mg (2.91 mmol, 3.0 Äq.) K_2CO_3 eingewogen. Es wurden 10 ml Methanol zugegeben und

ein Rückflusskühler mit Dreiwegehahn, Ballon und Anschluss zur Schlenkline aufgesetzt. Anschließend wurde dreimal Vakuum gezogen und mit Argon geflutet und die gelbe Suspension unter Rühren 2 d zum Rückfluss erhitzt.
Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit Hilfe einer Glasfritte filtriert und aus dem Filtrat das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das dadurch erhaltene Rohprodukt wurde flashchromatographisch aufgereinigt (60 g SiO_2; PE/EE = 19:1, 500 ml; PE/EE = 9:1, 500 ml; PE/EE = 5:1, 480 ml; PE/EE = 2:1, 375 ml; PE/EE = 1:3, 400 ml), wodurch 53 mg (12 %) verunreinigtes Produkt **176b** als braunes Harz erhalten wurden. Durch die zu etwa 50 % enthaltene Verunreinigung konnten das ^{1}H- und das ^{13}C-NMR-Spektrum nicht vollständig interpretiert werden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.1 (PE/EE = 2:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.351 (s, 8-H_3), 4.759 (d, 7-H), 4.956 (d, 7-H'), 7.27-7.30 (m, H_4), 7.36-7.40 (m, H_4), 7.611 (d, 3-H), 7.389 (d, 6-H), 7.45-7.52 (m, H_4), 7.62-7.67 (m, H_2), 7.688 (dd, 5-H) ppm.
$^{3}J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^{2}J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.9 Hz, $^{4}J_{3,5}$ = 2.2 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.40 (s, 8-C), 94.64 (s, 7-C), 108.32 (s, 3-C), 115.50 (s, 5-C), 131.54 (d, 2.3 Hz), 132.16 (d, 8.0 Hz, 1'-C), 132.75 (d, 104.0 Hz, 9-C), 132.81 (d, 105.0 Hz, 9'-C), 132.94 (s, 6-C), 133.17 (d, 104.5 Hz, 2'-C), 136.40 (d, 4.1 Hz, 1-C), 148.45 (s, 4-C), 154.61 (s, 2-C) ppm.

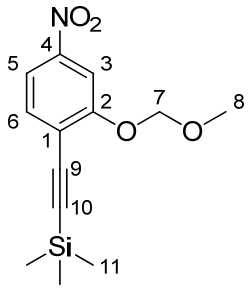
^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 27.819 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 459 (3, $[M]^+$), 444 (20, $[M - O + 1]^+$), 428 (3, $[M - OCH_3]^+$), 398 (29, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 382 (13, $[M - C_6H_5]^+$), 277 (100, $[C_{18}H_{14}OP]^+$), 201 (22, $[OPPh_2]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 459.1235
gef. 459.1247 ± 0.002

6.19 Synthese der phosphanoxidfunktionalisierten Acetylene 192 und 193

6.19.1 Synthese von (2-Methoxymethyloxy-4-nitro-phenylethinyl)-trimethylsilan 200



200

NZ-161

In Anlehnung an die Literatur[224] wurden in einem mit Argon gefluteten 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler mit Ballon 2.05 g (6.63 mmol, 1.00 Äq.) 1-Iod-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **169**, 194 mg (0.27 mmol, 0.04 Äq.) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 209 mg (0.80 mmol, 0.11 Äq.) Triphenylphosphan und 134 mg (0.73 mmol, 0.11 Äq.) CuI in 80 ml Triethylamin vorgelegt. Zu der gelben Suspension wurden 1.4 ml (9.94 mmol, 1.50 Äq.) TMS-Acetylen gegeben, das Septum gegen einen Stopfen getauscht und 15 h zum Rückfluss erhitzt. Nach etwa einer halben Stunde wurde die Reaktionsmischung dunkler und über grün schließlich schwarz.

Zur Aufarbeitung wurde über eine mit einer 1 cm dicken Schicht Celite gefüllte Fritte filtriert und mit Dichlormethan nachgespült, wobei sich das gelbe Filtrat rot verfärbte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rotbraune Rohprodukt flashchromatographisch (275 g SiO_2; PE, 1 l; PE/EE = 9:1, 1 l) aufgereinigt. Dadurch wurden 1.59 g (86 %) Produkt **200** als gelber Feststoff erhalten.

$\mathbf{R_F}$ = 0.29 (PE/EE = 9:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.279 (s, 11-H_9), 3.544 (s, 8-H_3), 5.316 (s, 7-H_2), 7.522 (d, 6-H), 7.824 (dd, 5-H), 7.949 (d, 3-H) ppm.

$^3J_{5,6}$ = 8.5 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.2 Hz.

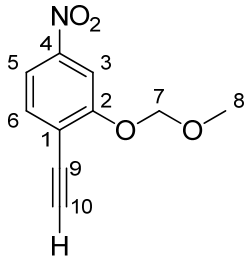
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = -0.07 (11-C), 56.74 (8-C), 95.39 (7-C), 99.25 (1-C), 104.59 (10-C), 110.28 (3-C), 116.79 (5-C), 120.72 (9-C), 134.21 (6-C), 148.21 (4-C), 158.42 (2-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 279 (3, $[M]^+$), 264 (12, $[M - CH_3]^+$), 234 (58, $[M - CH_2OCH_3]^+$), 206 (7, $[M - SiMe_3]^+$), 45 (100, $[CH_2OCH_3]^+$).

$C_{13}H_{17}NO_4Si$ (%)	ber.	C 55.89	H 6.13	N 5.01
	gef.	C 55.82	H 6.018	N 4.859

Smp. = 73.5-74.5°C.

6.19.2 Synthese von 1-Ethinyl-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen 198



198

Variante 1 mit K_2CO_3

NZ-166

In Anlehnung an die Literatur[224] wurden in einem mit Argon gefluteten 1 l Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Y-Stück mit Hahn und Septum 5.09 g (18.2 mmol, 1.0 Äq.) (2-Methoxymethyloxy-4-nitrophenylethinyl)-trimethylsilan **200** und 1.26 g (9.1 mmol, 0.5 Äq.) K_2CO_3 vorgelegt. Dann wurden 500 ml Methanol zugegeben und die rote Reaktionsmischung 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach und nach alles K_2CO_3 in Lösung ging.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das schwarze Rohprodukt mit Hilfe einer Kieselgelfritte (100 g SiO_2; PE, 500 ml; PE/EE = 19:1, 500 ml; PE/EE = 9:1, 600 ml; PE/EE = 2:1, 600 ml) aufgereinigt. Dadurch wurden 2.57 g (68 %) Produkt **198** als gelblicher Feststoff erhalten.

Variante 2 mit TBAF

NZ-192

In Anlehnung an die Literatur[225] wurden in einem mit Argon gefluteten 500 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen und Y-Stück mit Hahn und Septum 6.90 g

(24.7 mmol, 1.0 Äq.) (2-Methoxymethyloxy-4-nitrophenylethinyl)-trimethylsilan **200** in THF gelöst. Es wurde auf 0°C abgekühlt und zu der dunkelroten Lösung 9.35 g (29.6 mmol, 1.2 Äq.) TBAF-Trihydrat gegeben. Die nun fast schwarze Lösung wurde 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde auf 500 ml Wasser gegeben und mit 300 ml Essigester verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die gelbe wässrige Phase noch zweimal mit je 200 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten braunen organischen Phasen wurden mit 200 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt mit Hilfe einer Kieselgelfritte aufgereinigt (100 g SiO_2; PE, 1 l; PE/EE = 9:1, 500 ml; PE/EE = 4:1, 1 l), wodurch 4.50 g (88 %) Produkt **198** als hellgelber Feststoff erhalten wurden.

Variante 3 mit KF

NZ-243

In Anlehnung an die Literatur[226] wurden in einem 250 ml Kolben mit Magnetrührstäbchen 5.83 g (20.9 mmol, 1.0 Äq.) (2-Methoxymethyloxy-4-nitrophenylethinyl)-trimethylsilan **200** in 140 ml Methanol gelöst und 3.03 g (52.2 mmol, 2.5 Äq.) KF zugegeben. Anschließend wurde die rote Lösung 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der orange Rückstand in Wasser/Dichlormethan aufgenommen. Die Phasen wurden separiert und die gelbe wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten roten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 4.28 g (99 %) Produkt **198** als hellgelber Feststoff erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.15 (PE/EE = 9:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.522 (s, 10-H) 3.533 (s, 8-H_3), 5.341 (s, 7-H_2), 7.588 (d, 6-H), 7.837 (dd, 5-H), 7.997 (d, 3-H) ppm.

$^3J_{5,6}$ = 8.5 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.2 Hz.

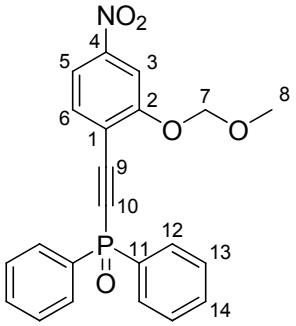
^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.66 (8-C), 78.23 (9-C), 85.77 (10-C), 95.13 (7-C), 109.83 (3-C), 116.58 (5-C), 119.17 (1-C), 134.35 (6-C), 148.52 (4-C), 458.65 (2-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 207 (6, $[M]^+$), 206 (7, $[M - H]^+$), 45 (100, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	207.0519		
	gef.	207.05241 ± 0.005		
$C_{10}H_9NO_4$ (%)	ber.	C 57.97	H 4.38	N 6.76
	gef.	C 57.89	H 4.309	N 6.651

Smp. = 84.5-86.0°C.

6.19.3 Synthese von 1-(Diphenyl-phosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen 192



192

Variante 1 mit LDA als Base

NZ-183-184

In Anlehnung an die Literatur[217] wurden in einem mit Argon gefluteten ausgeheizten 25 ml Spitzschlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum 1.07 g (10.60 mmol, 1.2 Äq.) frisch von CaH_2 abdestilliertes Diisopropylamin in 15 ml abs. THF gelöst. In einem Ethanol/Trockeneis-Kältebad wurde auf -78°C abgekühlt und 3.31 g (10.60 mmol, 1.2 Äq.) *n*BuLi (*T* = 3.20 mmol/g) zugegeben. Die farblose LDA-Lösung wurde 1 h bei -78°C gerührt.

In einem weiteren mit Argon gefluteten ausgeheizten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum wurden 2.12 g (10.60 mmol, 1.2 Äq.) 1-Ethinyl-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **198** in 50 ml abs. THF gelöst. In einem Ethanol/Trockeneis-Kältebad wurde auf -78°C abgekühlt und die zuvor präparierte

LDA-Lösung zugegeben, wobei sofort eine Dunkelbraunfärbung und eine Trübung auftraten. Es wurde 15 min bei -78°C gerührt, woraufhin 2.09 g (8.83 mmol, 1.0 Äq.) Chlordiphenylphosphanoxid zugegeben wurden und weitere 30 min bei -78°C gerührt wurde. Schließlich wurde auf Raumtemperatur aufgetaut und 39 h bei dieser Temperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde auf 100 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung gegossen und mit 100 ml Essigester verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die rote organische Phase mit je 100 ml Wasser (langsame und schlechte Phasentrennung, weshalb etwas Kochsalz zugegeben wurde) und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden nochmals mit etwas Essigester nachextrahiert. Dann wurde über $MgSO_4$ getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rote Rohprodukt flashchromatographisch (275 g SiO_2; PE/EE = 9:1, 1 l; PE/EE = 5:1; 500 ml; PE/EE = 2:1, 1 l; PE/EE = 1:2, 990 ml; PE/EE = 1:3, 1 l; PE/EE = 1:5, 1.1 l) aufgereinigt. Dadurch wurden 1.83 g (51 %) Produkt **192** als roter Feststoff erhalten. Zusätzlich konnten 214 mg (10 %) Edukt **198** reisoliert werden.

Variante 2 mit KHMDS als Base

NZ-248

In einem mit Argon gefluteten ausgeheizten 250 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum wurden 3.78 g (18.26 mmol, 1.24 Äq.) 1-Ethinyl-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **198** in 75 ml abs. Ether gelöst. Die rote Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und 45.6 ml (22.82 mmol, 1.55 Äq.) einer KHMDS-Lösung (0.5 M in Toluol) zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung trübte und grün verfärbte. Es wurde 30 min im Kältebad gerührt und dann 3.60 g (14.76 mmol, 1.00 Äq.) frisch destilliertes Chlordiphenylphosphanoxid (97 %) zugegeben. Anschließend wurde die nun braune und trübe Reaktionsmischung 30 min bei 0°C gerührt. Dann wurde das Kältebad entfernt und 39 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde auf 300 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung gegossen und mit 300 ml Essigester verdünnt. Die wässrige Phase wurde nochmals mit 200 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten roten organischen Phasen wurden mit je 300 ml Wasser gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das rotbraune Rohprodukt flash-chromatographisch aufgereinigt (380 g SiO_2; PE/EE = 9:1, 1 l; PE/EE = 2:1, 990 ml; PE/EE = 1:2, 990 ml; PE/EE = 1:3, 1 l). Dadurch wurden 4.48 g (75 %) Produkt **192**

als roter Feststoff erhalten. Zusätzlich konnten 1.16 g (31 %) Edukt **198** reisoliert werden.

R_F = 0.22 (PE/EE = 1:2).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.485 (s, 8-H_2), 5.335 (s, 7-H_2), 7.48-7.52 (m, 13-H_4), 7.55-7.59 (m, 14-H_2), 7.665 (d, 6-H), 7.861 (dd, 5-H), 7.90-7.96 (m, 12-H_4), 8.004 (d, 3-H) ppm.
$^3J_{5,6}$ = 8.5 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.1 Hz.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.94 (s, 8-C), 91.21 (d, 163.9 Hz, 10-C), 95.28 (s, 7-C), 99.30 (d, 29.0 Hz, 9-C), 109.66 (s, 3-C), 116.64 (s, 5-C), 116.98 (d, 4.0 Hz, 1-C), 128.83 (d, 11.2 Hz, 12-C), 131.17 (d, 13.7 Hz, 13-C), 132.58 (d, 2.8 Hz, 14-C), 132.79 (d, 122.4 Hz, 11-C), 134.53 (d, 1.7 Hz, 6-C), 149.73 (s, 4-C), 159.58 (d, 1.0 Hz, 2-C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 9.068 ppm.

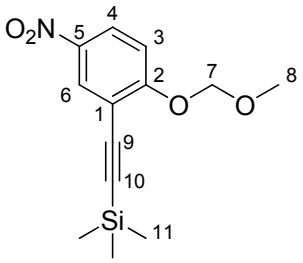
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2183 (unsymmetrisch substituiertes Alkin C≡C) cm^{-1}.

EI-MS: *m/z* (%): 407 (100, $[M]^+$), 392 (12, $[C_{22}H_{19}NO_4P]^+$), 201 (49, $[OPPh_2]^+$), 77 (9, $[C_6H_5]^+$), 45 (78, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	407.0922		
	gef.	407.09487 ± 0.005		
$C_{22}H_{18}NO_5P$ (%)	ber.	C 64.87	H 4.45	N 3.44
	gef.	64.61	H 4.672	N 3.184

Smp. = 74.2-79.2°C.

6.19.4 Synthese von (2-Methoxymethyloxy-5-nitrophenylethinyl)-trimethyl silan 201



201

NZ-329

In Anlehnung an die Literatur[224] wurden in einem mit Argon gefluteten 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler mit Ballon 1.95 g (6.29 mmol, 1.00 Äq.) 2-Iod-1-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **170**, 185 mg (0.25 mmol, 0.04 Äq.) $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, 198 mg (0.76 mmol, 0.12 Äq.) Triphenylphosphan und 132 mg (0.69 mmol, 0.11 Äq.) CuI in 70 ml Triethylamin vorgelegt. Zu der gelben Suspension wurden 1.3 ml (9.44 mmol, 1.50 Äq.) TMS-Acetylen gegeben, das Septum gegen einen Stopfen getauscht und 24 h zum Rückfluss erhitzt. Nach wenigen Minuten wurde die Reaktionsmischung dunkler und über grün schließlich schwarz.

Zur Aufarbeitung wurde über Celite filtriert und mit Dichlormethan nachgespült, wodurch ein gelbes, trübes Filtrat erhalten wurde. Es wurden 80 ml Dichlormethan und 100 ml Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die gelbliche wässrige Phase nochmals mit 80 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten gelben organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene bräunliche Öl wurde flashchromatographisch aufgereinigt (85 g SiO_2; PE/EE = 19:1, 400 ml; PE/EE = 9:1, 400 ml), wodurch 1.56 g (89 %) Produkt **201** als gelber Feststoff erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.29 (PE/EE = 9:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.276 (s, 11-H_9), 3.533 (s, 8-H_3), 5.325 (s, 7-H_2), 7.178 (d, 3-H), 8.134 (dd, 4-H), 8.320 (dd, 6-H) ppm.

$^3J_{3,4}$ = 9.2 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.9 Hz.

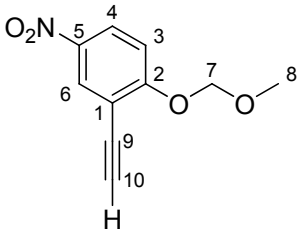
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = -0.02 (11-C), 56.83 (8-C), 95.07 (7-C), 98.60 (9-C), 101.46 (10-C), 114.33 (3-C), 114.63 (1-C), 125.52 (4C), 129.66 (6-C), 141.85 (5-C), 162.78 (2-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 279 (2, $[M]^+$), 264 (13, $[M - CH_3]^+$), 234 (51, $[M - CH_2OCH_3]^+$), 73 (11, $[SiMe_3]^+$), 45 (100, $[CH_2OCH_3]$).

$C_{13}H_{17}NO_4Si$ (%)	ber.	C 55.89	H 6.13	N 5.01
	gef.	C 55.94	H 5.932	N 4.948

Smp. = 77.5-78.5°C.

6.19.5 Synthese von 1-Ethinyl-2-methoxymethyloxy-5-nitrobenzen 199



199

Variante 1 mit KF

NZ-330

In Anlehnung an die Literatur[226] wurden in einem 250 ml Kolben mit Magnetrührstäbchen 1.50 g (5.4 mmol, 1.0 Äq.) (2-Methoxymethyloxy-5-nitrophenyl-ethinyl)-trimethylsilan **201** in 40 ml Methanol gelöst. Es wurden 780 mg (14.4 mmol, 2.5 Äq.) KF zugegeben und die rotbraune Lösung 28 h bei Raumtemperatur gerührt.
Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Rückstand in 100 ml Wasser und 80 ml Essigester aufgenommen. Nach Separation der Phasen wurde die gelbe wässrige Phase noch einmal mit 50 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten roten organischen Phasen wurden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das zurückbleibende bräunliche Rohprodukt wurde flashchromatographisch aufgereinigt (52 g SiO_2; PE/EE = 9:1, 400 ml), wodurch 678 mg (61 %) Produkt **199** als weißer Feststoff erhalten wurden.

Variante 2 mit KF und 18-Krone-6

NZ-366

In einem 500 ml Kolben mit Magnetrührstäbchen wurden 2.31 g (8.3 mmol, 1.0 Äq.) (2-Methoxymethyloxy-5-nitro-phenylethinyl)-trimethylsilan **201** in 60 ml THF gelöst. Es wurden 1.20 g (20.6 mmol, 2.5 Äq.) KF und 55 mg (0.2 mmol, 0.03 Äq.) 18-Krone-6 zugegeben und die orangefarbene Lösung 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der braune Rückstand in 200 ml Wasser und 100 ml Essigester aufgenommen. Nach Separation der Phasen wurde die gelbe wässrige Phase noch zweimal mit je 100 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten roten organischen Phasen wurden mit 50 ml 10%-iger K_2CO_3-Lösung und mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das braune Rohprodukt wurde flashchromatographisch aufgereinigt (100 g SiO_2; PE/EE = 9:1, 500 ml; PE/EE = 350 ml), wodurch 1.68 g (98 %) Produkt **199** als hellgelber Feststoff erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.14 (PE/EE = 9:1).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.379 (s, 10-H), 3.533 (s, 8-H_3), 5.356 (s, 7-H_2), 7.243 (d, 3-H), 8.182 (dd, 4-H), 8.351 (d, 6-H) ppm.
$^3J_{3,4}$ = 9.2 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.8 Hz.

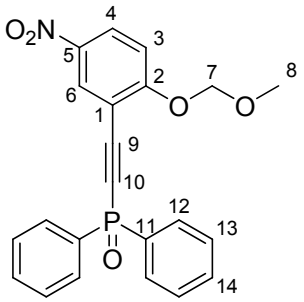
^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 56.86 (8-C), 77.77 (9-C), 83.34 (10-C), 95.02 (7-C), 113.36 (1-C), 114.25 (3-C), 125.95 (4-C), 129.82 (6-C), 141.84 (5-C), 163.04 (2-C) ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 207 (10, $[M]^+$), 206 (18, $[M - 1]^+$), 45 (100, $[CH_2OCH_3]^+$).

$\mathbf{C_{10}H_9NO_4}$ (%)	ber.	C 57.97	H 4.38	N 6.76
	gef.	C 58.08	H 4.393	N 3.362

Smp. = 82.4-83.4°C.

6.19.6 Synthese von 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobenzen 193



193

NZ-345

In einem mit Argon gefluteten ausgeheizten 250 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum wurden 6.61 g (33.1 mmol, 1.5 Äq.) KHMDS vorgelegt, in 100 ml abs. Ether gelöst und auf 0°C abgekühlt.

In einem weiteren mit Argon gefluteten ausgeheizten 500 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum wurden 5.49 g (26.5 mmol, 1.2 Äq.) 1-Ethinyl-2-methoxymethyloxy-5-nitrobenzen **199** in 200 ml abs. Ether gelöst und die hellorangefarbene Lösung auf 0°C abgekühlt. Mit Hilfe einer Doppelkanüle wurde die zuvor präparierte KHMDS-Lösung zugegeben, wobei sich die Reaktionslösung über gelb nach braun verfärbte und sich trübte. Es wurde 50 min im Kältebad gerührt und dann 5.56 g (22.6 mmol, 1.0 Äq.) Chlordiphenylphosphanoxid (96 %) zugegeben. Anschließend wurde die braune und trübe Reaktionsmischung 24 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur aufgetaut.

Zur Aufarbeitung wurde auf 400 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung und 200 ml Essigester gegeben, die Phasen getrennt und die gelbe wässrige Phase noch zweimal mit je 200 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten tiefroten organischen Phasen wurden mit je 300 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene rotbraune breiartige Rohprodukt wurde flashchromatographisch aufgereinigt (380 g SiO_2; PE/EE = 9:1, 1 l; PE/EE = 2:1, 990 l; PE/EE = 1:2, 990 ml; PE/EE = 1:4, 1 l), wodurch 4.30 g (47 %) Produkt **193** als roter Feststoff erhalten wurden. Zusätzlich konnten 1.33 g (24 %) Edukt **199** reisoliert werden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.18 (PE/EE = 1:2).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.475 (s, 8-H_3), 5.334 (s, 7-H_2), 7.260 (d, 3-H), 7.47-7.52 (m, 13-H_4), 7.54-7.59 (m, 14-H_2), 7.88-7.95 (m, 12-H_4), 8.248 (dd, 4-H), 8.398 (d, 6-H) ppm.
$^{3}J_{3,4}$ = 9.3 Hz, $^{4}J_{4,6}$ = 2.8 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 57.05 (s, 8-C), 88.98 (d, 165.0 Hz, 10-C), 95.18 (s, 7-C), 98.93 (d, 29.4 Hz, 9-C), 111.37 (d, 4.0 Hz, 1-C), 114.34 (s, 3-C), 127.65 (s, 4-C), 128.81 (d, 13.5 Hz, 13-C), 129.75 (d, 1.6 Hz, 6-C), 131.14 (d, 11.3 Hz, 12-C), 132.54 (d, 2.7 Hz, 14-C), 132.82 (d, 122.3 Hz, 11-C), 141.73 (s, 5-C), 163.64 (br. s, 2-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 9.012 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2180 (unsymmetrisch substituiertes Alkin C≡C) cm^{-1}.

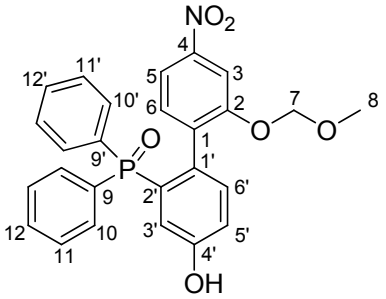
EI-MS: *m/z* (%): 407 (100, $[M]^+$), 392 (13, $[M - CH_3]^+$), 377 (83, $[M - OCH_3 + 1]^+$), 362 (6, $[M - CH_2OCH_3]^+$), 347 (18, $[M - C_2H_5O_2 + 1]^+$), 201 (37, $[OPPh_2]^+$), 77 (6, $[C_6H_5]^+$), 45 (32, $[CH_2OCH_3]^+$).

$C_{22}H_{18}NO_5P$ (%)	ber.	C 64.87	H 4.45	N 3.44
	gef.	C 64.89	H 4.575	N 3.419

Smp. = 131.5-133.3°C.

6.20 Aufbau des zweiten Arylrings durch Reaktion mit Danishefsky-Dienen

6.20.1 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitro-biphenyl-4'-ol 206



206

Variante 1 mit TBS-Danishefsky-Dien 189

NZ-195

In Anlehnung an die Literatur[217] wurden in einem mit Argon gefluteten ausgeheizten 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler mit Dreiwegehahn und Ballon 2.92 g (7.2 mmol, 1.0 Äq.) 1-(Diphenylphosphinoyl-ethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **192** in 49 ml abs. Toluol gelöst. Zu der roten Lösung wurden 7 ml (28.7 mmol, 4.0 Äq.) frisch destilliertes (95°C, 25 mbar) TBS-Danishefsky-Dien **189** gegeben und bis zum vollständigen Umsatz des Acetylens **192** 4 d zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf 0°C abgekühlt und eine Lösung von 11.3 g (35.8 mmol, 5.0 Äq.) TBAF-Trihydrat in 37 ml THF zugegeben, wobei sich die rote Farbe der Lösung vertiefte. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde auf 500 ml Wasser und 500 ml Dichlormethan gegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die organische Phase mit je 500 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit etwas Dichlormethan nachextrahiert, bevor die roten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und über Nacht am Rotationsverdampfer eingeengt wurden, wodurch TBS-Rückstände weitgehend entfernt werden konnten. Es wurden 6.44 g rötlich-gelber Feststoff als Rohprodukt erhalten, welches direkt weiter umgesetzt wurde.

Wenn gewünscht, kann das Produkt aber auch flashchromatographisch aufgereinigt werden (PE/EE = 1:2, 1:5, 1:9; EE).

Variante 2 mit TMS-Danishefsky-Dien 211

NZ-250

In Anlehnung an die Literatur[217] wurden in einem mit Argon gefluteten ausgeheizten 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler mit Dreiwegehahn und Ballon 2.60 g (6.4 mmol, 1.0 Äq.) 1-(Diphenylphosphinoyl-ethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **192** in 20 ml abs. Toluol gelöst. Zu der roten Lösung wurden 5.0 ml (25.5 mmol, 4.0 Äq.) frisch destilliertes (73-75°C, 33 mbar) TMS-Danishefsky-Dien **211** gegeben und bis zum vollständigen Umsatz des Acetylens **192** 4 d zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde in einem Wasserbad auf 15°C abgekühlt und eine Lösung von 10.1 g (31.9 mmol, 5.0 Äq.) TBAF-Trihydrat

in 15 ml THF zugegeben, wobei sich die rote Farbe der Lösung vertiefte. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt.
Zur Aufarbeitung wurde auf 300 ml Wasser und 300 ml Dichlormethan gegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit etwas Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten roten organischen Phasen wurden sorgfältig mit je 300 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit etwas Dichlormethan nachextrahiert, bevor die organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und über Nacht am Rotationsverdampfer eingeengt wurden, wodurch TMS-Rückstände weitgehend entfernt werden konnten. Es wurden 3.93 g rotbrauner Feststoff als Rohprodukt erhalten, welches direkt weiter umgesetzt wurde.

$\mathbf{R_F}$ = 0.21 (PE/EE 1:2).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 3.297 (s, 8-H_3), 4.883 (d, 7-H), 4.988 (d, 7-H'), 6.772 (dd, 3'-H), 7.035 (ddd, 5'-H), 7.162 (dd 6'-H), 7.30-7.35 (m, 11/11'-H_2), 7.328 (d, 6-H), 7.38-7.47 (m, 10/10'-H_2, 12'-H), 7.47-7.53 (m, 11/11'-H_2), 7.496 (d, 3-H), 7.55-7.64 (m, 10/10'-H_2, 12-H), 7.614 (dd, 5-H), 9.981 (br. s, O*H*) ppm.
$^2J_{P,3'}$ = 15.0 Hz, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 8.4 Hz, $^2J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 7.1 Hz, $^3J_{P,6'}$ = 4.9 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 2.6 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.2 Hz, $^4J_{P,5'}$ = 0.9 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 55.84 (s, 8-C), 94.23 (s, 7-C), 107.52 (s, 3-C), 114.69 (s, 5-C), 118.53 (s, 5'-C), 119.91 (d, 3'C), 127.98 (d, 11.6 Hz, 11/11'-C), 128.52 (d, 11.7 Hz, 11/11'-C), 130.70 (d, 9.4 Hz, 10/10'-C), 130.95 (d, 7.2 Hz, 1'-C), 131.25 (s, 12'-C), 131.49 (d, 9.0 Hz, 10/10'-C), 131.68 (s, 12-C), 132.73 (d, 101.8 Hz, 2'-C), 132.93 (d, 99.8 Hz, 9-C, 9'-C), 133.05 (s, 6-C), 133.25 (d, 11.5 Hz, 6'-C), 136.72 (d, 3.8 Hz, 1-C), 147.32 (s, 4-C), 154.59 (s, 2-C), 156.49 (d, 15.3 Hz, 4'-C) ppm.

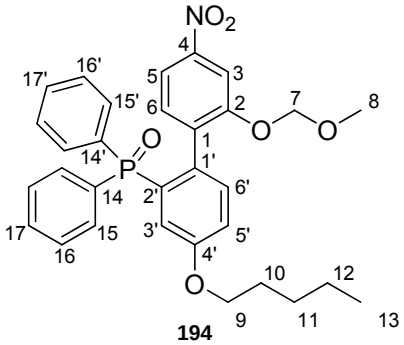
^{31}**P-NMR** (202 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 24.060 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 475 (9, $[M]^+$), 414 (69, $[C_{24}H_{17}NO_4P]^+$), 201 (100, $[OPPh_2]^+$), 45 (53, $[CH_2OCH_3]^+$).

$C_{26}H_{22}NO_6P$ (%)	ber.	C 65.68	H 4.66	N 2.95
	gef.	C 65.39	H 4.873	N 2.913

Smp. = 235.2-241.3°C.

6.20.2 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitro-4'-pentyloxybiphenyl 194



194

NZ-196

In Anlehnung an die Literatur[217] wurden in einem 250 ml Kolben mit Y-Stück mit Anschluss zur Schlenkline und Septum 3.41 g (7.2 mmol, 1.0 Äq.) Rohprodukt von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobiphenyl-4'-ol **206** in 30 ml abs. DMF suspendiert. Mit Hilfe einer Spritze wurden zu der rotbraunen Mischung unter Eiskühlung 18.8 ml (143.3 mmol, 20.0 Äq.) *n*-Pentyliodid und anschließend im Argongegenstrom 2.87 g (71.6 mmol, 10.0 Äq.) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) gegeben, wobei die Reaktionsmischung dunkelbraun wurde. Dann wurde ein Blasenzähler aufgesetzt (H_2-Entwicklung!) und 3.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach ca. 1.5 h war die Gasentwicklung beendet.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf 500 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung gegeben und mit 400 ml Ether verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige nochmals mit Ether nachextrahiert. Dann wurden die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 500 ml Wasser und einmal mit 500 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die rote organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Hilfe einer Kieselgelfritte (100 g SiO_2; PE/EE = 9:1, 1 l; PE/EE = 1:2, 1.2 l; PE/EE = 1:4, 500 ml) aufgereinigt, wodurch 3.46 g Produkt **194** (89 % über zwei Stufen) als brauner Feststoff erhalten wurden.

R_F = 0.4 (PE/EE = 1:2).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.895 (t, 13-H_3), 1.27-1.39 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.67-1.74 (m, 10-H_2), 3.341 (s, 8-H_3), 3.844 (td, 9-H_2), 4.754 (d, 7-H), 4.935 (d, 7-H'), 6.954 (dd, 3'-H), 7.069 (ddd, 5'-H), 7.176 (dd, 6'-H), 7.21-7.27 (m, 16/16'-H_2), 7.34-7.41 (m, 16/16'-H_2, 17-H), 7.365 (d, 6-H), 7.44-7.51 (m, 15/15'-H_2, 17'-H), 7.573 (d, 3-H), 7.61-7.67 (m, 15/15'-H_2), 7.644 (dd, 5-H) ppm.

$^{3}J_{P,3'}$ = 15.0 Hz, $^{3}J_{5',6'}$ = 8.5 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^{3}J_{12,13}$ = 7.0 Hz, $^{2}J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.8 Hz, $^{3}J_{9,10}$ = 6.6 Hz, $^{4}J_{P,6'}$ = 4.8 Hz, $^{4}J_{3',5'}$ = 2.5 Hz, $^{4}J_{3,5}$ = 2.1 Hz, $^{6}J_{P,9}$ = 1.6 Hz, $^{5}J_{P,5'}$ = 1.2 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.04 (s, 13-C), 22.45 (s), 28.13 (s), 28.78 (s, 10-C), 56.34 (s, 8-C), 68.28 (s, 9-C), 94.53 (s, 7-C), 108.21 (s, 3-C), 115.43 (s, 5-C), 117.45 (d, 2.1 Hz, 5'-C), 120.09 (d, 13.1 Hz, 3'-C), 127.96 (d, 12.2 Hz, 16/16'-C), 128.40 (d, 11.9 Hz, 16/16'-C), 131.35 (d, 9.9 Hz, 15/15'-C), 131.39 (s, 17-C), 131.73 (s, 17'-C), 132.02 (d, 9.2 Hz, 15/15'-C), 132.62 (d, 104.6 Hz, 14-C, 14'-C), 133.03 (d, 7.4 Hz, 1'-C), 133.09 (d, 101.0 Hz, 2'-C), 133.13 (d, 11.7 Hz, 6'-C), 133.19 (s, 6-C), 136.39 (d, 3.8 Hz, 1-C), 148.19 (s, 4-C), 154.81 (s, 2-C), 158.12 (d, 15.1 Hz, 4'-C) ppm.

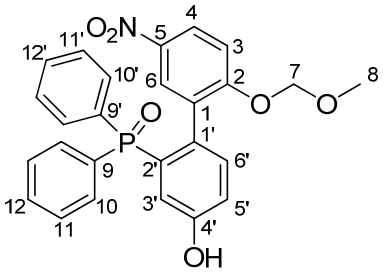
^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 28.052 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 545 (12, $[M]^+$), 530 (88, $[M - CH_3]^+$), 484 (94, $[M - CH_2OCH_3 - O]^+$), 468 (35, $[M – C_6H_5]^+$), 201 (100, $[OPPh_2]^+$), 77 (4, $[C_6H_5]^+$), 45 (33, $[CH_2OCH_3]^+$).

$C_{31}H_{32}NO_6P$ (%)	ber.	C 68.25	H 5.91	N 2.57
	gef.	C 68.25	H 6.159	N 2.461

Smp. = 113.7-122.8°C.

6.20.3 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitro-biphenyl-4'-ol 207



207

NZ-336

In Anlehnung an die Literatur[217] wurden in einem mit Argon gefluteten ausgeheizten 25 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler mit Dreiwegehahn und Ballon 511 mg (1.25 mmol, 1.0 Äq.) 1-(Diphenylphosphinoyl-ethinyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobenzen **193** in 11 ml abs. Toluol gelöst. Zu der roten Lösung wurden 1.22 ml (5.02 mmol, 4.0 Äq.) frisch destilliertes (95°C, 25 mbar) TBS-Danishefsky-Dien **189** gegeben und 5 d zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf 0°C abgekühlt und eine Lösung von 1.98 g (6.27 mmol, 5.0 Äq.) TBAF-Trihydrat in 37 ml THF zugegeben, wobei sich die rote Farbe der Lösung vertiefte. Es wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde auf 50 ml Wasser und 50 ml Dichlormethan gegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase noch zweimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit etwas Dichlormethan nachextrahiert, bevor die roten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und über Nacht am Rotationsverdampfer eingeengt wurden, wodurch TBS-Rückstände weitgehend entfernt werden konnten. Anschließend wurde flashchromatographisch (100 g SiO_2; PE/EE = 4:1, 500 ml; PE/EE = 1:1, 600 ml; PE/EE = 1:2, 450 ml; PE/EE = 1:4, 450 ml; PE/EE = 1:9, 600 ml; EE, 400 ml; EE/MeOH = 20:1, 630 ml) aufgereinigt, wodurch 260 mg (44 %) Produkt **207** als hellgelber Feststoff erhalten wurden.

Alternativ kann das Rohprodukt auch direkt pentyliert und erst das dadurch erhaltene Produkt **195** flashchromatographisch aufgereinigt werden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.33 (PE/EE = 1:9).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 3.317 (s, 8-H_3), 4.939 (d, 7-H_2), 6.744 (dd, 3'-H), 6.922 (d, 3-H), 7.027 (ddd, 5'-H), 7.188 (dd, 6'-H), 7.32-7.38 (m, 11/11'-H_2), 7.39-7.50 (m, 10/10'-H_2, 11/11'-H_2, 12/12'-H), 7.52-7.61 (m, 10/10'-H_2, 12/12'-H), 7.805 (d, 6-H), 7.981 (dd, 4-H), 9.976 (s, br, O*H*) ppm.

$^2J_{P,3'}$ = 14.9 Hz, $^3J_{3,4}$ = 9.2 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 8.3 Hz, $^2J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.8 Hz, $^4J_{P,6'}$ = 4.9 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.9 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 2.6 Hz, $^5J_{P,5'}$ = 0.9 Hz.

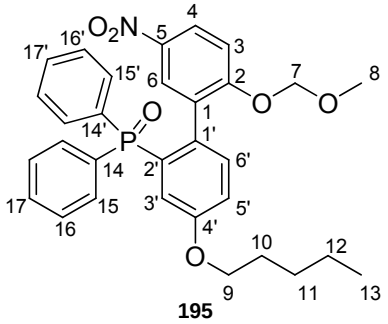
^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 56.05 (s, 8-C), 94.14 (s, 7-C), 113.12 (s, 3-C), 118.58 (s, br, 5'-C), 119.87 (d, 12.8 Hz, 3'-C), 124.75 (s, 4-C), 127.86 (s, 6-C), 128.16 (d, 11.8 Hz, 11/11'-C), 128.51 (d, 11.7 Hz, 11/11'-C), 129.62 (d, 4.1 Hz, 1-C), 130.65 (d, 8.3 Hz, 10/10'-C), 131.25-131.42 (m), 131.67 (s, 12/12'-C), 132.66 (d, 103.0 Hz, 9-C), 132.89 (d, 102.7 Hz, 9'-C), 133.29 (d, 99.3 Hz, 2'-C), 133.63 (d, 12.3 Hz, 6'-C), 139.73 (s, 5-C), 156.44 (d, 15.1 Hz, 4'-C), 159.78 (s, 2-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 23.979 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 475 (20, $[M]^+$), 460 (45, $[M - O + 1]^+$), 459 (30, $[M - O]^+$), 414 (70, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 398 (30, $[M – C_6H_5]^+$), 201 (100, $[OPPh_2]^+$), 77 (8, $[C_6H_5]^+$), 45 (44, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	475.1184
	gef.	475.11480 ± 0.005

6.20.4 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitro-4'-pentyloxybiphenyl 195



195

NZ-341

In Anlehnung an die Literatur[217] wurden in einem 50 ml Kolben mit Y-Stück mit Anschluss zur Schlenkline und Septum 206 mg (0.43 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobiphenyl-4'-ol **193** in 10 ml abs. DMF gelöst. Mit Hilfe einer Spritze wurden zu der gelben Lösung unter Eiskühlung 1.1 ml (8.67 mmol, 20.0 Äq.) *n*-Pentyliodid und anschließend im Argongegenstrom 173 mg (4.33 mmol, 10.0 Äq.) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) gegeben. Dann wurde ein Blasenzähler aufgesetzt (H_2-Entwicklung!) und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 1 h war die Gasentwicklung beendet.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf 50 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung gegeben und mit 50 ml Ether verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige nochmals mit Ether nachextrahiert. Dann wurden die vereinigten organischen Phasen mit je 50 ml Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die gelbe organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach flashchromatographischer Aufreinigung (40 g SiO_2; PE/EE = 2:1, 225 ml; PE/EE = 1:2, 300 ml) wurden 190 mg (80 % über zwei Stufen) Produkt **195** als gelber Feststoff erhalten.

$\mathbf{R_F}$ = 0.21 (PE/EE = 1:2).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 0.849 (t, 13-H_3), 1.24-1.33 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.59-1.67 (m, 10-H_2), 3.320 (s, 8-H_3), 3.85-3.93 (m, 9-H_2), 4.942 (d, 7-H), 5.055 (d, 7-H'), 6.775 (dd, 3'-H), 6.964 (d, 3-H), 7.226 (dd, 5'-H), 7.306 (dd, 6'-H), 7.33-7.41 (m, 16/16'-H_2), 7.41-7.50 (m, 15/15'-H_2, 16/16'-H_2, 17/17'-H), 7.50-7.56 (m, 17/17'-H), 7.56-7.64 (m, 15/15'-H_2), 7.816 (d, 6-H), 8.004 (dd, 4-H) ppm.
$^3J_{P,3'}$ = 14.8 Hz, $^3J_{3,4}$ = 9.2 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 8.3 Hz, $^3J_{12,13}$ = 6.8 Hz, $^2J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.3 Hz, $^4J_{P,6'}$ = 4.5 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.6 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 2.3 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 13.68 (s, 13-C), 21.69 (s, 11/12-C), 27.45 (s, 11/12-C), 28.00 (s, 10-C), 55.94 (s, 8-C), 67.66 (s, 9-C), 94.19 (s, 7-C), 113.11 (s, 3-C), 116.87 (s, br, 5'-C), 119.50 (d, 13.1 Hz, 3'-C), 124.75 (s, 4-C), 127.66 (s, 6-C), 128.07 (d, 11.7 Hz, 16/16'-C), 128.36 (d, 11.5 Hz, 16/16'-C), 129.24 (d, 3.6 Hz, 1-C), 130.64 (d, 9.1 Hz, 15/15'-C), 131.24 (d, 9.1 Hz, 15/15'-C), 131.32 (s, br, 17/17'-C), 131.62 (s, br, 17/17'-C), 132.04 (d, 7.2 Hz, 1'-C), 132.36 (d, 103.0 Hz, 14-C), 132.61 (d, 103.2 Hz, 14'-C), 133.50 (d, 99.7 Hz, 2'-C), 133.62 (d, 11.1 Hz, 6'-C), 139.75 (s, 5-C), 157.35 (d, 14.9 Hz, 4'-C), 159.68 (s, 2-C) ppm.

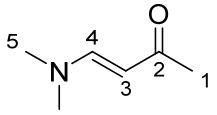
EI-MS: *m/z* (%): 545.2 (17, $[M]^+$), 530.3 (82, $[M - CH_3]^+$), 502.2 (17, $[M - C_3H_7]^+$), 484.3 (100, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 468.4 (40, $[M - C_6H_5]^+$), 201.0 (100, $[OPPh_2]^+$), 77.1 (2, $[C_6H_5]^+$), 45.1 (8, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 545.1967
gef. 545.19614 ± 0.005

Smp. = 119.0-121.8°C.

6.21 Synthese des Rawal-Diens 212

6.21.1 Synthese von 4-(Dimethylamino)-3-buten-2-on 220



220

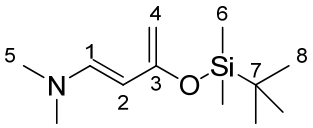
NZ-370

Nach einer Literaturvorschrift[236] wurden in einem 100 ml Rundkolben mit Magnetrührstäbchen 14.19 g (107.4 mmol, 1.0 Äq.) frisch destilliertes Acetylacetaldehyddimethylacetal **219** vorgelegt. Anschließend wurden 23.0 ml (128.8 mmol, 1.2 Äq.) Dimethylamin-Lösung (5.6 M in Ethanol) in einer Portion zugeben, ein Blasenzähler aufgesetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei in den ersten Minuten eine starke Gasentwicklung zu beobachten ist.

Zur Aufarbeitung wurde aus dem inzwischen gelben Reaktionsgemisch das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das dadurch erhaltene Rohprodukt destillativ aufgereinigt. Es wurden 11.09 g (quant., Lit.[236] 90 %) Produkt **220** als gelbes Öl erhalten, dessen spektroskopische Daten der Literatur entsprachen.

Sdp. = 118-120°C (0.1 mbar; Lit.[236] 100-120°C, 0.25 mmHg).

6.21.2 Synthese von *(E)*-1-Dimethylamino-3-*tert*-butyldimethylsiloxy-1,3-butadien 212



212

NZ-373

In Abwandlung der Literaturvorschrift[236] wurden in einem ausgeheizten, mit Argon gefluteten 250 ml Dreihalskolben, ausgestattet mit einem großen Magnetrührstäbchen, Septum, Anschluss zur Schlenkline und einem 25 ml Tropftrichter mit Druckausgleich und Septum 16.6 ml (33.1 mmol, 1.5 Äq.) NaHMDS-Lösung (2.0 M in THF) vorgelegt und mit 17 ml abs. THF verdünnt. Die Lösung wurde im Aceton-Trockeneisbad auf -70°C abgekühlt und eine halbe Stunde gerührt, wobei eine gelbe Suspension entstand. Im Tropftrichter wurden 2.53 g (22.3 mmol, 1.0 Äq.)

(E)-4-Dimethylamino-3-buten-2-on **220** in 10 ml abs. THF gelöst, diese Lösung innerhalb von 30 min zu der NaHMDS-Suspension getropft und der Tropftrichter anschließend mit 2 ml abs. THF nachgespült. Die dadurch erhaltene gelbe Lösung wurde für 2 h bei -78°C (Zugabe von mehr Trockeneis ins Kältebad) gerührt. Dann wurde eine Lösung von 3.53 g (23.4 mmol, 1.05 Äq.) frisch sublimiertem *tert*-Butyldimethylchlorsilan in 10 ml abs. THF über den Tropftrichter innerhalb von 5 min zugegeben. Der Tropftrichter wurde wieder mit 2 ml abs. THF nachgespült und die gelbe Reaktionslösung innerhalb von 1.5 h auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei sie sich trübte.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf 190 ml abs. Ether gegossen. Die entstandene hellrote Suspension wurde zentrifugiert (4000 U/min, 15 min). Die überstehende hellrote Lösung wurde mit Hilfe einer Vollpipette von dem weißen Feststoff (NaCl) abgetrennt. Anschließend wurde das Lösungsmittel über Nacht im Vakuum entfernt (Heizbadtemperatur < 45°C!), wodurch eine rote gallertartige Masse erhalten wurde. Diese wurde nochmals in 15 ml abs. THF gelöst und die Lösung auf 190 ml abs. Ether gegossen. Die so erhaltene trübe Mischung wurde 2.5 h stehengelassen und anschließend zentrifugiert (400 U/min, 15 min). Die nun hellorange Lösung wurde mit einer Vollpipette vom weißen Niederschlag (NaCl) getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die resultierende hellorange klare Flüssigkeit wurde mit Hilfe einer ausgeheizten Mikrodestille mit 10 cm Vigreux-Kolonne destillativ aufgereinigt, wodurch 3.14 g (62 %, Lit.[236] 90 %) Produkt **212** als gelbliches Öl erhalten wurden, dessen spektroskopische Daten der Literatur entsprachen.

Sdp. = 70-120°C (0.1 mbar; Lit.[236] 110-120°C, 0.3 mmHg).

6.22 Aufbau des zweiten Arylrings durch Reaktion mit dem Rawal-Dien 212

6.22.1 Reaktion von 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen 192 mit dem Rawal-Dien 212 und nachfolgende Pentylierung

NZ-307-308

In Anlehnung an die Literatur[217] wurde in einem mit Argon gefluteten 250 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler mit

Dreiwegehahn und Ballon 4.42 g (19.4 mmol, 1.5 Äq.) Rawal-Dien **212** vorgelegt. Eine Lösung von 5.33 g (13.1 mmol, 1.0 Äq.) 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **192** gelöst in 40 ml abs. Toluol wurde zugegeben und die resultierende rote Reaktionslösung bis zum vollständigen Umsatz des Acetylens **192** 19 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde in einem Wasserbad auf 15°C abgekühlt und eine Lösung von 8.25 g (26.2 mmol, 2.0 Äq.) TBAF-Trihydrat in 15 ml THF zugegeben, wobei sich die rote Farbe der Lösung vertiefte. Es wurde 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt.

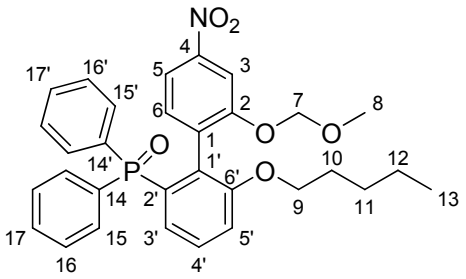
Zur Aufarbeitung wurde auf 600 ml Wasser und 300 ml Dichlormethan gegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase zweimal Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten roten organischen Phasen wurden zweimal sorgfältig mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und einmal mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit etwas Dichlormethan nachextrahiert, die organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Dadurch wurden 8.04 g rotbrauner Schaum als Rohprodukt erhalten, welches direkt in Anlehnung an die Literatur[217] in einem 250 ml Kolben mit Y-Stück mit Anschluss zur Schlenkline und Septum in 150 ml abs. DMF suspendiert wurde. Mit Hilfe einer Spritze wurden zu der rotbraunen Mischung unter Eiskühlung 29.0 ml (221.0 mmol, 16.9 Äq.) *n*-Pentyliodid und anschließend im Argongegenstrom 5.23 g (130.8 mmol, 10.0 Äq.) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) gegeben, wobei die Reaktionsmischung dunkelbraun wurde. Dann wurde ein Blasenzähler aufgesetzt (H_2-Entwicklung!) und 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf 500 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung gegeben und mit 300 ml Ether verdünnt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase noch zweimal mit jeweils 150 ml Ether extrahiert. Dann wurden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 150 ml Wasser und einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die rote organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem Rohprodukt wurde überschüssiges *n*-Pentyliodid abdestilliert (50°C, 24 mbar), wodurch 15.9 g (36 % bezogen auf das eingesetzte *n*-Pentyliodid) Edukt zurückgewonnen wurden. Der Destillationsrückstand wurde flashchromatographisch aufgereinigt (380 g SiO_2;

PE/EE = 2:1, 990 ml; PE/EE = 1:1, 1 l; PE/EE = 1:2, 990 ml) aufgereinigt, wodurch 3.53 g (50 % über zwei Stufen) Produkt **194** als beiger Feststoff sowie 1.85 g (26 % über zwei Stufen) des Regioisomers 2'-(Diphenyl-phosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitro-6'-pentyloxy-biphenyl **221** erhalten wurden.

Analytik 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitro-6'-pentyloxybiphenyl 221



221

$\mathbf{R_F}$ = 0.43 (PE/EE = 1:2).

^{1}**H-NMR** ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K) δ = 0.737 (t, 13-H_3), 1.03-1.16 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.45-1.52 (m, 10-H_2), 3.359 (s, 8-H_3), 3.818 (td, 9-H), 3.888 (td, 9-H'), 4.794 (d, 7-H), 4.870 (d, 7-H'), 6.999 (ddd, 3'-H), 7.120 (ddd, 5'-H), 7.22-7.27 (m, 16/16'-H_2), 7.272 (d, 6-H), 7.354 (ddd, 4'-H), 7.36-7.52 (m, 15/15'-H_2, 16/16'-H_2, 17-H, 17'-H), 7.527 (d, 3-H), 7.63-7.68 (m, 15/15'-H_2) ppm.

$^3J_{P,3'}$ = 13.3 Hz, $^2J_{9\text{-}H,9\text{-}H'}$ = 9.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^3J_{4',5'}$ = 8.3 Hz, $^3J_{3',4'}$ = 7.8 Hz, $^6J_{9\text{-}H,10}$ = 6.7 Hz, $^2J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.7 Hz, $^6J_{9\text{-}H',10}$ = 6.4 Hz, $^3J_{12,13}$ = 7.2 Hz, $^4J_{P,4'}$ = 3.3 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.2 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 1.0 Hz, $^5J_{P,5'}$ = 1.0 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.00 (s, 13-C), 22.26 (s, 12-C), 28.01 (s, 11-C), 28.77 (s, 10-C), 56.21 (8-C), 69.11 (s, 9-C), 94.76 (s, 7-C), 107.83 (s, 3-C), 115.46 (s, 5-C), 115.96 (d, 2.3 Hz, 5'-C), 125.74 (d, 11.4 Hz, 3'-C), 127.95 (d, 12.3 Hz, 16/16'-C), 128.42 (d, 12.0, 16/16'-C), 129.04 (d, 14.5 Hz, 4'-C), 130.89 (d, 9.0 Hz, 1'-C), 131.35 (d, 3.0 Hz, 17/17'-H), 131.38 (d, 9.6 Hz, 15/15'-C), 131.70 (d, 2.6 Hz, 17/17'-C), 132.10 (d, 9.3 Hz, 15/15'-C), 132.74 (d, 104.4 Hz, 14-C), 132.86 (d, 4.8 Hz, 1-C), 132.93 (d, 103.5 Hz, 14'-C), 133.22 (s, 6-C), 133.75 (d, 101.4 Hz, 2'-C), 148.48 (s, 4-C), 155.63 (s, 2-C), 157.32 (d, 13.4 Hz, 6'-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 27.491 ppm.

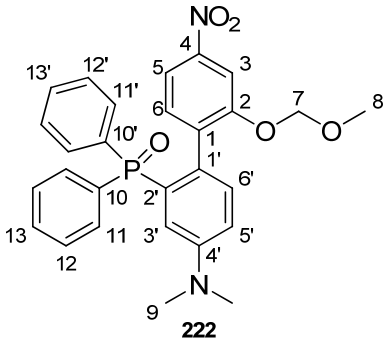
EI-MS: *m/z* (%): 545 (10, $[M]^+$), 530 (100, $[M - CH_3]^+$), 500 (15, $[M - CH_2OCH_3]^+$), 484 (94, $[M - CH_2OCH_3 - O]^+$), 468 (38, $[M – C_6H_5]^+$), 201 (100, $[OPPh_2]^+$), 77 (7, $[C_6H_5]^+$), 45 (59, $[CH_2OCH_3]^+$).

$C_{31}H_{32}NO_6P$ (%)	ber.	C 68.25	H 5.91	N 2.57
	gef.	C 68.34	H 6.007	N 2.528

Smp. = 128.6-133.8°C.

In einem weiteren Versuch wurden zudem 8 % des Dimethylamins **222** erhalten.

Analytik [2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-nitro-biphenyl-4'-yl]-dimethylamin 222



222

R_F = 0.20 (PE/EE = 1/2).

^{1}**H-NMR** ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K) δ = 2.845 (s, 9-H_6), 3.367 (s, 8-H_3), 4.785 (s, br, 7-H), 4.939 (s, br, 7-H'), 6.752 (dd, 3'-H), 6.870 (ddd, 5'-H), 7.132 (dd, 6'-H), 7.405 (d, 6-H), 7.19-7.29 (m), 7.32-7.43 (m), 7.43-7.54 (m), 7.62-7.71 (m), 7.563 (d, 3-H), 7.643 (dd, 5-H) ppm.

$^3J_{P,3'}$ = 15.9 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 8.6 Hz, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^4J_{P,6'}$ = 5.1 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.2 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 2.7 Hz, $^5J_{P,5'}$ = 1.0 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 40.14 (s, 9-C), 56.37 (s, 8-C), 94.62 (s, 7-C), 108.27 (s, 3-C), 114.72 (d, 2.3 Hz, 5'-C), 115.59 (s, 5-C), 117.88 (d, 14.1 Hz, 3'-C), 127.77-128.46 (m), 128.65 (d, 13.1 Hz, 12/12'-C), 131.11-131.90 (m), 131.90-132.31 (m), 132.80 (d, 11.6 Hz, 6'-C), 133.62 (s, 6-C), 137.10 (d, 3.3 Hz, 1-C), 148.00 (s, 4-C), 149.15 (d, 13.7 Hz, 4'-C), 154.90 (s, 2-C) ppm.

^{31}**P-NMR** ($CDCl_3$, 202 MHz, 300 K) δ = 29.407 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 502 (49, $[M]^+$), 441 (60, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 425 (13, $[M - C_6H_5]^+$), 201 (100, $[OPPh_2]^+$), 77 (6, $[C_6H_5]^+$), 45 (27, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	502.1658
	gef.	502.16400 ± 0.005

6.22.2 Reaktion von 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobenzen 193 mit dem Rawal-Dien 212 und nachfolgende Pentylierung

NZ-349-350

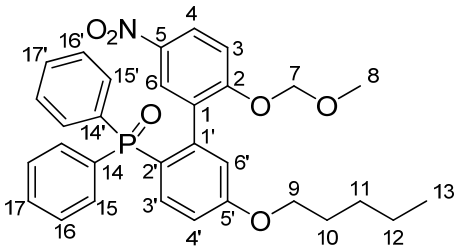
In Anlehnung an die Literatur[217] wurden in einem mit Argon gefluteten 25 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler mit Dreiwegehahn und Ballon 1.60 g (3.93 mmol, 1.0 Äq.) 1-(Diphenylphosphinoyl-ethinyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobenzen **193** in 25 ml abs. Toluol gelöst und 3.64 g (50 %, 8.0 mmol, 2.0 Äq.) Rawal-Dien **212** zugegeben. Die resultierende rote Reaktionslösung wurde bis zum vollständigen Umsatz des Acetylens **193** 39 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und eine Lösung von 2.48 g (7.9 mmol, 2.0 Äq.) TBAF-Trihydrat in 4 ml THF zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde auf 200 ml Wasser und 100 ml Dichlormethan gegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten roten organischen Phasen wurden zweimal sorgfältig mit je 50 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel über Nacht im Vakuum entfernt.

Dadurch wurden 8.10 g rotes Harz als Rohprodukt erhalten, welches direkt in Anlehnung an die Literatur[217] in einem 500 ml Kolben mit Y-Stück mit Anschluss zur Schlenkline und Septum in 110 ml abs. DMF gelöst wurde. Mit Hilfe einer Spritze wurden zu der roten Lösung unter Eiskühlung 7.7 ml (58.9 mmol, 15.0 Äq.) *n*-Pentyliodid und anschließend im Argongegenstrom 1.57 g (39.3 mmol, 10.0 Äq.) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) zugegeben. Dann wurde ein Blasenzähler aufgesetzt (H_2-Entwicklung!) und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2 h war die Gasentwicklung bereits beendet.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung auf 250 ml gesättigte NH_4Cl-Lösung gegeben und mit 100 ml Ether verdünnt. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase noch zweimal mit jeweils 100 ml Ether extrahiert. Dann wurden die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 100 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die rote organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem Rohprodukt wurde überschüssiges *n*-Pentyliodid abdestilliert (50°C, 24 mbar), wodurch 2.00 g (17 % bezogen auf das eingesetzte *n*-Pentyliodid) Edukt zurückgewonnen wurden. Der Destillationsrückstand wurde flashchromatographisch aufgereinigt (85 g SiO_2; PE/EE = 2:1, 450 ml; PE/EE = 1:1, 400 ml; PE/EE = 1:2, 450 ml; PE/EE = 1:3, 450 ml; PE/EE = 1:3, 400 ml; PE/EE = 1:4, 425 ml; PE/EE = 1:9, 400 ml) aufgereinigt, wodurch 601 mg (28 % über zwei Stufen) Produkt **195** als orangefarbenes Harz, 140 mg (7 % über zwei Stufen) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitro-5'-pentyloxy-biphenyl **210** als braunes Harz, 316 mg (21 % über zwei Stufen) [2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitro-biphenyl-4'-yl]-dimethylamin **223** als orangefarbener Feststoff sowie 128 mg (6 % über zwei Stufen) [2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobiphenyl-5'-yl]-dimethylamin **224** als gelbes Harz erhalten wurden.

Analytik 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitro-5'-pentyloxy-biphenyl 210



210

$\mathbf{R_F}$ **=** 0.24 (PE/EE = 1:2).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 0.847 (t, 13-H_3), 1.25-1.39 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.66-1.725 (m, 10-H_2), 3.332 (s, 8-H_3), 3.96-4.06 (m, 9-H_2), 4.968 (d, 7-H), 5.071 (d, 7-H'), 6.924 (dd, 6'-H), 6.976 (d, 3-H), 7.031 (ddd, 4'-H), 7.200 (dd, 3'-H), 7.32-7.38 (m, 16'-H_2), 7.40-7.47 (m, 16-H_2, 15'-H_2, 17'-H), 7.48-7.53 (m, 17-H), 7.53-7.60 (m, 15-H_2), 7.823 (d, 6-H), 8.018 (dd, 4-H) ppm.

$^{3}J_{P,3'}$ = 13.0 Hz, $^{3}J_{3,4}$ = 9.2 Hz, $^{3}J_{3',4'}$ = 8.7 Hz, $^{3}J_{12,13}$ = 7.1 Hz, $^{2}J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.8 Hz, $^{4}J_{4,6}$ = 2.9 Hz, $^{4}J_{P,6'}$ = 2.7 Hz, $^{4}J_{4',6'}$ = 2.5 Hz, $^{3}J_{P,4'}$ = 1.8 Hz.

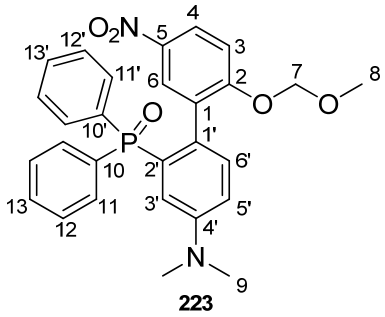
^{13}C-NMR (125 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 13.80 (s, 13-C), 21.79 (s, 12-C), 27.57 (s, 11-C), 28.14 (s, 10-C), 56.03 (s, 8-C), 67.83 (s, 9-C), 94.28 (s, 7-C), 113.28 (s, 3-C), 113.54 (d, 13.0 Hz, 4'-C), 118.11 (d, 10.3 Hz, 6'-C), 123.51 (d, 107.3 Hz, 2'-C), 125.05 (s, 4-C), 127.26 (s, 6-C), 128.09 (d, 11.8 Hz, 16'-C), 128.39 (d, 11.7 Hz, 16-C), 129.33 (d, 3.8 Hz, 1-C), 130.70 (d, 9.4 Hz, 15'-C), 131.21 (d, 2.0 Hz, 17'-C), 131.26 (d, 9.2 Hz, 15-C), 131.45 (d, 2.0 Hz, 17-C), 133.05 (d, 103.4 Hz, 14'-C), 133.33 (d, 103.3 Hz, 14-C), 135.08 (d, 13.1 Hz, 3'-C), 139.72 (s, 5-C), 142.44 (d, 8.9 Hz, 1'-C), 159.44 (s, 2-C), 160.84 (d, 2.5 Hz, 5'-C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, DMSO-d_6, 300 K) δ = 24.598 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 545.3 (21, $[M]^+$), 530.4 (64, $[M - CH_3]^+$), 484.4 (100, $[M - CH_2OCH_3]^+$), 468.4 (60, $[M – C_6H_5]^+$), 201.0 (91, $[OPPh_2]^+$), 77.1 (5, $[C_6H_5]^+$), 45.2 (26, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 545.1967
gef. 545.19700 ± 0.005

Analytik [2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobiphenyl-4'-yl]-dimethylamin 223



223

R_F = 0.16 (PE/EE = 1:2).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 2.846 (s, 9-H_6), 3.357 (s, 8-H_3), 4.835 (d, 7-H), 5.071 (d, 7-H'), 6.758 (dd, 3'-H), 6.863 (ddd, 5'-H), 6.922 (d, 3-H), 7.108 (dd, 6'-H), 7.30-7.35 (m, 12-H_2, 12'-H_2), 7.39-7.44 (m, 13-H, 13'-H), 7.50-7.63 (m, 11-H_2, 11'-H_2), 7.748 (d, 6-H), 7.931 (dd, 4-H) ppm.

$^{3}J_{P,3'}$ = 15.8 Hz, $^{3}J_{3,4}$ = 9.2 Hz, $^{3}J_{5',6'}$ = 8.5 Hz, $^{2}J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.8 Hz, $^{4}J_{P,6'}$ = 5.0 Hz, $^{4}J_{4,6}$ = 2.8 Hz, $^{4}J_{3',5'}$ = 2.8 Hz, $^{5}J_{P,5'}$ = 1.1 Hz.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 40.13 (s, 9-C), 56.41 (s, 8-C), 94.84 (s, 7-C), 113.13 (s, 3-C), 114.81 (d, 2.3 Hz, 5'-C), 117.65 (d, 13.9 Hz, 3'-C), 124.68 (s, 4-C), 128.00 (d, 7.8 Hz, 1'-C), 128.15 (d, 11.8 Hz, 12/12'-C), 128.24 (d, 11.6 Hz, 12/12'-C), 128.41 (s, 6-C), 130.71 (d, 3.9 Hz, 1-C), 131.45 (s, 13/13'-C), 131.53 (s, 13/13'-C), 131.75 (d, 9.5 Hz, 11-C, 11'-C), 132.29 (d, 102.2 Hz, 2'-C), 132.77 (d, 11.5 Hz, 6'-C), 133.17 (d, 104.5 Hz, 10'-C), 133.34 (d, 104.0 Hz, 10-C), 140.84 (s, 5-C), 149.13 (d, 13.9 Hz, 4'-C), 160.70 (s, 2-C) ppm.

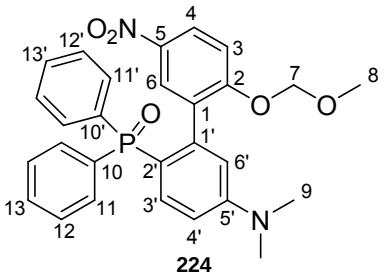
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 23.062 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 502 (50, $[M]^+$), 487 (48, $[M - CH_3]^+$), 441 (56, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 425 (16, $[M - C_6H_5]^+$), 256 (100, $[M - OPPh_2 - CH_2OCH_3 - 1]^+$), 201 (90, $[OPPh_2]^+$), 77 (4, $[C_6H_5]^+$), 45 (15, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	502.1658
	gef.	502.16402 ± 0.005

Smp. = 178.0-183.4°C.

Analytik [2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobiphenyl-5'-yl]-dimethylamin 224



224

R_F = 0.13 (PE/EE = 1:2).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 3.013 (s, 9-H_6), 3.385 (s, 8-H_3), 4.866 (d, 7-H), 5.163 (d, 7-H'), 6.513 (dd, 6'-H), 6.621 (ddd, 4'-H), 7.008 (d, 3-H), 7.218 (dd, 3'-H), 7.27-7.45 (m, 12-H_2, 12'-H_2, 13-H, 13'-H), 7.45-7.51 (m, 11/11'-H_2), 7.58-7.64 (m, 11/11'-H_2), 7.696 (d, 6-H), 7.974 (dd, 4-H) ppm.

$^{3}J_{P,3'}$ = 13.0 Hz, $^{3}J_{3,4}$ = 9.2 Hz, $^{3}J_{3',4'}$ = 8.8 Hz, $^{2}J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 7.0 Hz, $^{4}J_{P,6'}$ = 3.0 Hz, $^{4}J_{4,6}$ = 2.9 Hz, $^{4}J_{4',6'}$ = 2.5 Hz, $^{4}J_{P,4'}$ = 2.0 Hz.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 40.03 (s, 9-C), 56.48 (s, 8-C), 95.20 (s, 7-C), 109.97 (d, 13.3 Hz, 4'-C), 113.45 (s, 3-C), 114.77 (d, 10.3 Hz, 6'-C), 117.12 (d, 113.9 Hz, 2'-C), 124.99 (s, 4-C), 127.61 (s, 6-C), 128.16 (d, 11.9 Hz, 12/12'-C), 128.23 (d, 11.9 Hz, 12/12'-Hz), 131.22 (d, 2.5 Hz, 13/13'-C), 131.26 (d, 3.8 Hz, 1-C), 131.27 (d, 3.0 Hz, 13/13'-C), 131.67 (d 9.5 Hz, 11/11'-C), 131.89 (d, 9.5 Hz, 11/11'-C), 133.84 (d, 104.9 Hz, 10-C), 134.28 (d, 104.4 Hz, 10'-C), 135.35 (d, 13.3 Hz, 3'-C), 140.82 (s, 5-C), 142.60 (d, 8.9 Hz, 1'-C), 152.05 (d, 1.9 Hz, 5'-C), 160.55 (s, 2-C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 27.439 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 502.5 (15, $[M]^+$), 487.7 (17, $[M - CH_3]^+$), 441.5 (33, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 425.6 (19, $[M - C_6H_5]^+$), 256.3 (100, $[M - OPPh_2 - CH_2OCH_3 - 1]^+$), 201.1 (67, $[OPPh_2]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 502.1658
gef. 502.16369 ± 0.005

Smp. = 175.0-180.7°C.

6.22.3 Reaktion von 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobenzen 193 mit dem Rawal-Dien 212 - Reaktionsabbruch mit DBU

NZ-393

In Anlehnung an die Literatur[217] wurden in einem mit Argon gefluteten 25 ml Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler mit Dreiwegehahn und Ballon 291 mg (0.71 mmol, 1.0 Äq.) 1-(Diphenylphosphinoyl-ethinyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobenzen **193** in 5 ml abs. Toluol gelöst und 335 mg (1.47 mmol, 2.1 Äq.) Rawal-Dien **212** zugegeben. Die resultierende rote Reaktionslösung wurde bis zum vollständigen Umsatz des Acetylens **193** 64 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, eine Lösung von 218 mg (1.43 mmol, 2.0 Äq.) DBU in 1 ml THF zugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde auf 50 ml Wasser und 30 ml Dichlormethan gegeben. Nach Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase zweimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten roten organischen Phasen wurden zweimal sorgfältig mit je 30 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden nochmals mit 30 ml Dichlormethan nachextrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wurde flashchromatographisch aufgereinigt (40 g SiO_2; PE/EE = 1:1, 300 ml; PE/EE = 1:2, 225 ml; PE/EE = 1:3, 280 ml), wodurch 158 mg (47 %) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitrobiphenyl-4'-ol **207** neben Mischfraktionen weiterer OH- und OTBS-Derivate isoliert wurden.

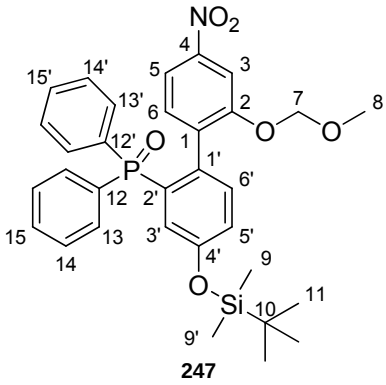
6.23 In situ NMR-Untersuchungen der Reaktion zwischen 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen 192 und dem Rawal-Dien 212

NZ-379

In einem NMR-Röhrchen wurden 100.0 mg (0.245 mmol, 1.0 Äq.) 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **192** mit 0.5 ml Toluol-d_8 versetzt und 114.7 mg (0.504 mmol, 2.06 Äq.) Rawal-Dien **212** zugegeben, wobei sich eine rote Lösung bildete. Dann wurde eine mit 85%-iger Phosphorsäure gefüllte Kapillare zugegeben und das NMR-Röhrchen mit einer handelsüblichen Kappe verschlossen. Anschließend wurden in 15 min-Abständen bei 60°C ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektrenserien aufgenommen, bis die Reaktion beendet war.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf eine Flashchromatographiesäule aufgetragen und getrennt (27 g SiO_2; PE/EE = 2:1, 210 ml; PE/EE = 1:2, 210 ml). Dadurch konnten 35 mg (24 %) *tert*-Butyl-[2'-(diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobiphenyl-4'-yloxy]-dimethylsilan **247** als gelbes Glas sowie 19 mg (13 %) *tert*-Butyl-[2'-(diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobiphenyl-6'-yloxy]-dimethylsilan **237** als gelbes Glas isoliert werden.

Analytik *tert*-Butyl-[2'-(diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobiphenyl-4'-yloxy]-dimethylsilan 247



$\mathbf{R_F}$ = 0.5 (PE/EE = 1:5).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.030 (s, 9-H_3), 0.045 (s, 9'-H_3), 0.895 (s, 11-H_9), 3.346 (s, 8-H_3), 4.744 (d, 7-H), 4.943 (d, 7-H'), 6.775 (dd, 3'-H), 7.028 (ddd, 5'-H), 7.156 (dd, 6'-H), 7.24-7.29 (m, 14/14'-H_2), 7.37-7.44 (m, 14/14'-H_2, 15/15'-H), 7.414 (d, 6-H), 7.45-7.53 (m, 13/13'-H_2, 15/15'-H), 7.588 (d, 3-H), 7.62-7.67 (m, 13/13'-H_2), 7.677 (dd, 5-H) ppm.
$^{3}J_{P,3'}$ = 14.9 Hz, $^{3}J_{5',6'}$ = 8.3 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^{2}J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.8 Hz, $^{4}J_{P,6'}$ = 4.9 Hz, $^{4}J_{3',5'}$ = 2.6 Hz, $^{4}J_{3,5}$ = 2.2 Hz, $^{5}J_{P,5'}$ = 1.0 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = -4.43 (s, 9-C, 9'-C), 18.27 (s, 10-C), 25.66 (s, 11-C), 56.36 (s, 8-C), 94.62 (s, 7-C), 108.25 (s, 3-C), 115.50 (s, 5-C), 118.53 (s, 5'-C), 125.04 (d, 12.6 Hz, 3'-C), 128.02 (d, 12.2 Hz, 14/14'-C), 128.54 (d, 12.0 Hz, 14/14'-C), 131.43 (d, 9.8 Hz, 13/13'-C), 131.49 (s, br, 15/15'-C), 131.84 (s, 15/15'-C), 132.02 (d, 9.3 Hz, 13/13'-C), 132.39 (d, 103.3 Hz, 12-C), 132.72 (d, 104.1 Hz, 12'-C), 133.28 (d, 100.8 Hz, 2'-C), 133.36 (s, 6-C), 133.47 (d, 11.7 Hz, 6'-C), 134.05 (d, 7.3 Hz, 1'-C), 136.33 (d, 3.8 Hz, 1-C), 148.28 (s, 4-C), 154.77 (s, 2-C), 154.88 (d, 15.5 Hz, 4'-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 28.082 ppm.

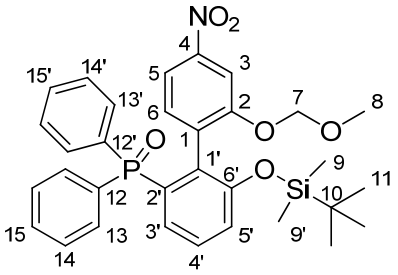
ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 1201.5 (34, $[2\,M + Na]^+$), 612.3 (100, $[M + Na]^+$), 590.3 (59, $[M + 1]^+$).

EI-MS: *m/z* (%): 589 (15, $[M]^+$), 574 (87, $[M - CH_3]^+$), 528 (87, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 512 (38, $[M - C_6H_5]^+$), 201 (100, $[OPPh_2]^+$), 45 (35, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 589.2049

gef. 589.20770 ± 0.005

Analytik *tert*-Butyl-[2'-(diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobiphenyl-6'-yloxy]-dimethylsilan 237



237

$\mathbf{R_F}$ = 0.4 (PE/EE = 1:5).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = -0.119 (s, 9-H_3), 0.064 (s, 9'-H_3), 0.627 (s, 11-H_3), 3.388 (s, 8-H_3), 4.800 (d, 7-H), 4.868 (d, 7-H'), 6.977 (ddd, 3'-H), 7.068 ("t"d, 5'-H), 7.299 (d, 6-H), 7.23-7.30 (m, 4'-H, 14/14'-H_2), 7.37-7.51 (m, 13/13'-H_2, 14/14'-H_2, 15-H, 15'-H), 7.519 (d, 3-H), 7.63-7.68 (m, 13/13'-C), 7.670 (dd, 5-H) ppm.

$^{3}J_{P,3'}$ = 13.5 Hz, $^{3}J_{4',5'}$ = 8.2 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^{3}J_{3',4'}$ = 7.7 Hz, $^{2}J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.7 Hz, $^{4}J_{3,5}$ = 2.2 Hz, $^{4}J_{3',5'}$ = 1.0 Hz, $^{5}J_{P,5'}$ = 1.0 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = -4.55 (9-C), -4.15 (9'-C), 17.00 (s, 10-C), 25.29 (s, 11-C), 56.57 (s, 8-C), 95.00 (s, 7-C), 107.81 (s, 3-C), 115.28 (s, 5-C), 122.95 (d, 2.1 Hz, 5'-C), 126.64 (d, 11.8 Hz, 3'-C), 127.97 (d, 12.1 Hz, 14/14'-C), 128.47 (d, 12.0 Hz, 14/14'-C), 128.84 (d, 15.4 Hz, 4'-C), 131.40 (s, 15/15'-C), 131.34 (d, 9.9 Hz, 13/13'-C), 131.75 (d, 2.5 Hz, 15/15'-C), 132.06 (d, 9.2 Hz, 13/13'-C), 132.39 (d, 104.8 Hz, 12-C), 132.79 (d, 104.6 Hz, 12'-C), 132.92 (d, 9.0 Hz, 1'-C), 133.08 (d, 4.7 Hz, 1-C), 133.58 (s, 6-C), 134.02 (d, 101.3 Hz, 2'-C), 148.49 (s, 4-C), 154.41 (d, 13.3 Hz, 6'-C), 155.92 (s, 2-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 27.742 ppm.

ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): 1201.5 (10, $[2\,M + Na]^+$), 612.4 (100, $[M + Na]^+$), 590.4 (30, $[M + 1]^+$).

EI-MS: *m/z* (%): 589 (9, $[M]^+$), 574 (43, $[M - CH_3]^+$), 532 (30, $[M - C_4H_9]^+$), 502 (100, $[M - C_6H_{15}]^+$), 201 (38, $[OPPh_2]^+$), 45 (25, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	589.2049
	gef.	589.20923 ± 0.005

NZ-384

In einem NMR-Röhrchen wurden 100.0 mg (0.245 mmol, 1.0 Äq.) 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **192** mit 0.5 ml Toluol-d_8 versetzt, eine mit 85%-iger Phosphorsäure gefüllte Kapillare zugegeben und das NMR-Röhrchen mit einer handelsüblichen Kappe verschlossen. Dann wurden erste NMR-Spektren aufgenommen und das Spektrometer auf 50°C temperiert. Anschließend wurden 114.7 mg (0.504 mmol, 2.06 Äq.) Rawal-Dien **212** zugegeben, wobei sich erst jetzt das Phosphanoxid **192** vollständig löste. Schließlich wurden in 15 min-Abständen bei 50°C ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektrenserien aufgenommen, bis die Reaktion beendet war.

NZ-385

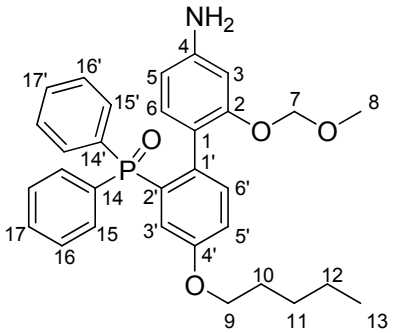
In einem NMR-Röhrchen wurden 100.0 mg (0.245 mmol, 1.0 Äq.) 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **192** mit 0.5 ml Toluol-d_8 versetzt, eine mit 85%-iger Phosphorsäure gefüllte Kapillare zugegeben und das NMR-Röhrchen mit einer handelsüblichen Kappe verschlossen. Dann wurden erste NMR-Spektren aufgenommen und das Spektrometer auf 50°C temperiert. Anschließend wurden 111.7 mg (0.491 mmol, 2.0 Äq.) Rawal-Dien **212** zugegeben. Schließlich wurden in 15 min-Abständen bei 50°C ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektrenserien aufgenommen, bis die Reaktion beendet war.

NZ-390

In einem NMR-Röhrchen wurden 100.0 mg (0.245 mmol, 1.0 Äq.) 1-(Diphenylphosphinoylethinyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitrobenzen **192** mit 0.5 ml Toluol-d_8 versetzt, eine mit 85%-iger Phosphorsäure gefüllte Kapillare zugegeben und das NMR-Röhrchen mit einer handelsüblichen Kappe verschlossen. Dann wurden erste NMR-Spektren aufgenommen und das Spektrometer auf 50°C temperiert. Anschließend wurden 117.0 mg (0.514 mmol, 2.1 Äq.) Rawal-Dien **212** zugegeben, wobei sich erst jetzt das Phosphanoxid **192** vollständig löste. Schließlich wurden in 15 min-Abständen bei 50°C ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Spektrenserien aufgenommen, bis die Reaktion beendet war. Dann wurde auf -78°C abgekühlt, einige Tropfen Trifluoressigsäure zu der Reaktionslösung gegeben und bei -78°C weitere NMR-Spektren aufgenommen.

6.24 Reduktion der Nitroverbindungen und Isocyanatsynthesen

6.24.1 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl-4-ylamin 248



248

NZ-189

In einem mit Argon gefluteten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum wurden 1.15 g (2.1 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitro-4'-pentyloxybiphenyl **194** in THF gelöst. Im Argongegenstrom wurden 224 mg (0.2 mmol, 0.1 Äq.) Pd/C (10 %) zugegeben und ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon aufgesetzt. Durch mehrfaches Evakuieren und Fluten mit Wasserstoff wurde Argon gegen Wasserstoff ausgetauscht und danach die Reaktionsmischung bis zum vollständigen Umsatz 65 h bei Raumtemperatur heftig gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde über Celite filtriert, wobei mit Dichlormethan nachgespült wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 1.08 g (99 %) Amin **248** als gelber Schaum erhalten wurden.
Falls nötig, kann das Produkt aus Toluol/Petrolether umkristallisiert oder flash-chromatographisch (PE/EE/Me_2NEt = 1:9:0.1; PE/EE/Me_2NEt = 1:19:0.2) aufgereinigt werden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.07 (PE/EE = 1:19).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.900 (t, 13-H_3), 1.29-1.39 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.67-1.73 (m, 10-H_2), 3.311 (s, 8-H_3), 3.664 (s, br, NH_2), 3.842 (td, 9-H_2), 4.669 (d, 7-H), 4.727 (d, 7-H'), 5.987 (d, 3-H), 6.087 (dd, 5-H), 6.956 (d, 6-H), 7.024 (ddd, 5'-H), 7.078 (dd, 3'-H), 7.187 (dd, 6'-H), 7.21-7.27 (m, 16/16'-H_2), 7.31-7.39 (m, 16/16'-H_2, 17/17'-H), 7.40-7.52 (m, 15/15'-H_2, 17/17'-H), 7.62-7.84 (m, 15/15'-H_2) ppm.
$^3J_{P,3'}$ = 14.9 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 8.4 Hz, $^3J_{5,6}$ = 8.1 Hz, $^3J_{12,13}$ = 7.1 Hz, $^3J_{9,10}$ = 6.6 Hz, $^2J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.3 Hz, $^4J_{P,6'}$ = 5.1 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 2.7 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.0 Hz, $^5J_{P,9}$ = 1.5 Hz, $^5J_{P,5'}$ = 0.9 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.10 (s, 13-C), 22.51 (s, 12-C), 28.20 (s, 11-C), 28.91 (s, 10-C), 55.89 (s, 8-C), 68.16 (s, 9-C), 94.14 (s, 7-C), 100.56 (s, 3-C), 107.26 (s, 5-C), 117.81 (d, 2.2 Hz, 5'-C), 119.54 (d, 13.1 Hz, 3'-C), 119.65 (s, 1-C), 127.67 (d, 12.1 Hz, 16/16'-C), 128.09 (d, 11.8 Hz, 16/16'-C), 130.77 (s, 17/17'-C), 131.17 (s, 17/17'-C), 131.21 (d, 8.8 Hz, 15/15'-C), 132.21 (d, 8.7 Hz, 15/15'-C), 133.20 (d, 96.0 Hz, 2'-C), 133.31 (d, 103.3 Hz, 14-C), 133.49 (d, 105.6 Hz, 14'-C), 133.66 (s, 6-C), 134.44 (d, 12.0 Hz, 6'-C), 135.78 (d, 8.5 Hz, 1'-C), 147.36 (s, 4-C), 155.05 (s, 2-C), 157.27 (d, 15.2 Hz, 4'-C) ppm.

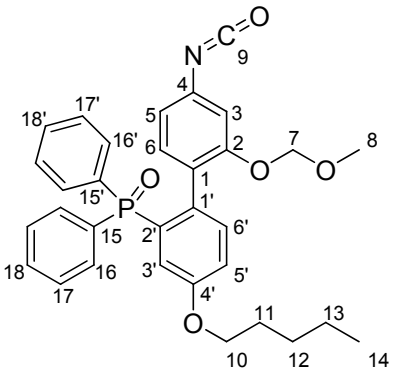
^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 28.287 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 515 (40, $[M]^+$), 500 (30, $[M - CH_3]^+$), 483 (86, $[M - OCH_3 - 1]^+$), 472 (22, $[M - C_3H_7]^+$), 454 (39, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 438 (3, $[M – C_6H_5]^+$), 201 (100, $[OPPh_2]^+$), 77 (16, $[C_6H_5]^+$), 45 (15, $[CH_2OCH_3]^+$).

$C_{31}H_{34}NO_4P$ (%)	ber.	C 72.22	H 6.65	N 2.72
	gef.	C 72.29	H 6.688	N 2.798

Smp. = 160.7-161.5°C.

6.24.2 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyl-oxy-4'-pentyloxybiphenyl 196



196

NZ-285

In Anlehnung an die Literatur[69] wurden in einem 50 ml Rundkolben 763 mg (1.5 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxy-biphenyl-4-ylamin **248** in einer Mischung aus 15 ml Dichlormethan und 15 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gelöst und mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C abgekühlt. Zu dem stark gerührten gelben Zweiphasensystem wurden mit Hilfe einer Spritze in einer Portion 1.6 ml (3.0 mmol, 2.0 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20 % in Toluol) gegeben und ein Blasenzähler aufgesetzt. Nach 20 min war die Gasentwicklung beendet.
Zur Aufarbeitung wurde in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase abgetrennt und auf $MgSO_4$ gegeben. Die wässrige Phase wurde noch einmal mit etwa 15 ml Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 800 mg (quant.) Isocyanat **196** als gelber Feststoff erhalten wurden.

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.910 (t, 14-H_3), 1.32-1.39 (m, 12-H_2, 13-H_2), 1.37-1.75 (m, 11-H_2), 3.333 (s, 8-H_3), 3.846 (td, 10-H_2), 4.699 (d, 7-H), 4.798 (d, 7-H'), 6.426 (d, 3-H), 6.519 (dd, 5-H), 7.008 (dd, 3'-H), 7.050 (ddd, 5'-H), 7.149 (d, 6-H), 7.175 (dd, 6'-H), 7.23-7.28 (m, 17/17'-H_2, 18/18'-H), 7.35-7.41 (m, 17/17'-H_2, 18/18'-H), 7.45-7.52 (m, 16/16'-H_2), 7.62-7.68 (m, 16/16'-H_2) ppm.

$^{3}J_{P,3'}$ = 14.8 Hz, $^{3}J_{5',6'}$ = 8.4 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 8.1 Hz, $^{3}J_{13,14}$ = 7.2 Hz, $^{2}J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.8 Hz, $^{3}J_{10,11}$ = 6.7 Hz, $^{4}J_{6',P}$ = 5.0 Hz, $^{4}J_{3',5'}$ = 2.7 Hz, $^{4}J_{3,5}$ = 2.1 Hz, $^{3}J_{P,10}$ = 1.5 Hz, $^{3}J_{P,5'}$ = 1.1 Hz.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.11 (s, 14-C), 22.52 (s, 13-C), 28.21 (s, 12-C), 28.89 (s, 11-C), 56.12 (s, 8-C), 68.26 (s, 10-C), 94.39 (s, 7-C), 109.99 (s, 3-C), 116.82 (s, 5-C), 117.64 (d, 2.1 Hz, 5'-C), 119.86 (d, 13.1 Hz, 3'-C), 124.61 (s, 9-C), 127.16 (d, 4.0 Hz, 1-C), 127.86 (d, 12.1 Hz, 17/17'-C), 128.29 (d, 12.1 Hz, 17/17'-C), 131.13 (s, 18/18'-C), 131.32 (d, 9.9 Hz, 16/16'-C), 131.49 (s, 18/18'-C), 132.14 (d, 9.1 Hz, 16/16'-C), 133.18 (d, 109.6 Hz, 2'-C), 133.19 (d, 105.1 Hz, 15-C), 133.34 (d, 101.7 Hz, 15'-C), 133.53 (s, 4-C), 133.68 (s, 6-C), 133.85 (d, 11.8 Hz, 6'-C), 134.39 (d, 8.0 Hz, 1'-C), 155.01 (s, 2-C), 157.74 (d, 15.0 Hz, 4'-C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 29.957 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2265 (N=C=O), 2933 (C-H) cm^{-1}.

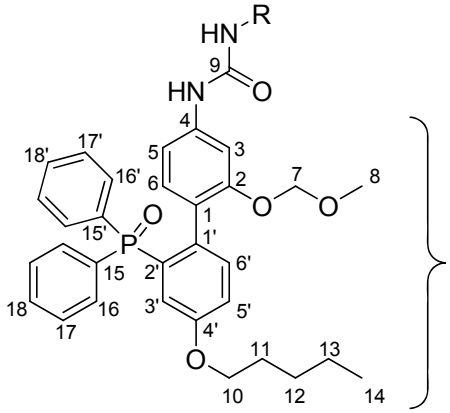
EI-MS: *m/z* (%): 541 (5, $[M]^+$), 526 (48, $[M - CH_3]^+$), 480 (33, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 464 (8, $[M - C_6H_5]^+$), 454 (2, $[M - OC_5H_{11}]^+$), 339 (6, $[C_{20}H_{21}NO_4]^+$), 295 (12, $[C_{18}H_{17}NO_3]^+$), 201 (49, $[OPPh_2]^+$), 91 (100, $[Toluol]^+$), 45 (20, $[CH_2OCH_3]^+$).

$C_{32}H_{32}NO_5P$ (%)	ber.	C 70.97	H 5.96	N 2.59
	gef.	C 71.09	H 5.971	N 2.486

Smp. = 122.2-125.5°C.

Bei längerer Lagerung bei Raumtemperatur entsteht aus dem Isocyanat **196** der symmetrische Harnstoff **253**.

Analytik Harnstoff 253



253

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.910 (t, 14-H_6), 1.30-1.41 (m, 12-H_4, 13-H_4), 1.68-1.76 (m, 11-H_4), 3.249 (s, 8-H_6), 3.871 (td, 10-H_4), 4.58-4.65 (m, 7-H_2), 4.82-4.90 (m, 7-H'$_2$), 6.521 (dd, 5-H_2), 6.806 (d, 6-H), 6.855 (d, 6-H'), 7.000 (s, br, 3-H_2), 7.02-7.10 (m, 3'-H_2, 5'-H_2), 7.253 (dd, 6'-H_2), 7.25-7.32 (m, H_4), 7.33-7.42 (m, H_6), 7.42-7.48 (m, H_2), 7.48-7.57 (m, H_4), 7.57-7.67 (m, H_4), 8.756 (s, br, N*H*) ppm.
$^{3}J_{5',6'}$ = 8.5 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 8.3 Hz, $^{3}J_{13,14}$ = 7.1 Hz, $^{3}J_{10,11}$ = 6.6 Hz, $^{4}J_{P,6'}$ = 5.1 Hz, $^{4}J_{10,12}$ = 2.7 Hz, $^{4}J_{3,5}$ = 1.3 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.12 (s, 14-C), 22.56 (s, 13-C), 28.24 (s, 12-C), 28.96 (s, 11-C), 56.18 (s, 8-C), 68.29 (s, 10-C), 94.00 (s, 7-C), 104.35 (s, 3-C), 110.98 (s, 5-C), 117.72 (s, 5'-C), 119.91 (d, 13.0 Hz, 3'-C), 122.81 (d, 3.7 Hz, 1-C), 128.15 (d, 14.0 Hz), 128.40 (d, 11.9 Hz), 131.25-131.49 (m), 131.55-131.72 (m), 131.94-132.14 (m), 132.05 (d, 9.6 Hz, 6-C), 134.59 (d, 12.7 Hz, 6'-C), 135.94 (d, 8.3 Hz, 1'-C), 140.86 (s, 4-C), 153.37 (s, 9-C), 154.20 (s, 2-C), 157.44 (d, 15.4 Hz, 4'-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 30.589 ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 708 (C_6H_5), 832 (1,2,4-substituierter Aromat), 115 (-C-O-C), 1282 (-P=O), 140 (P-Ph), 1465, 1535, 1596 (Aromaten, C=C-Valenzschwingungen), 3293, 3336 (-CO-*NH*-) cm^{-1}.

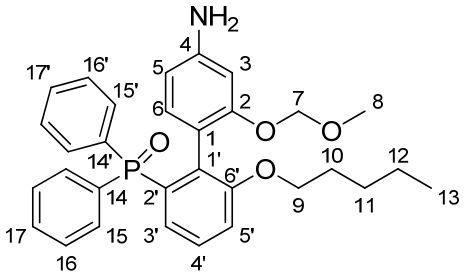
ESI-MS (CH_3CN): *m/z* (%): Kationen: 2136.9 (7, $[2\,M + Na]^+$), 1079.8 (100, $[M + Na]^+$); Anionen: 2035.8 (2, $[2\,M - C_6H_5]^-$), 1055.5 (31, $[M - H]^-$), 514.5 (100, $[C_{31}H_{33}NO_4P]^-$).

EI-MS: *m/z* (%): 541 (7, $[C_{32}H_{32}NO_5P]^+$), 526 (53, $[C_{32}H_{33}NO_4P]^+$), 515 (17, $[C_{31}H_{33}NO_4P]^+$), 480 (41, $[C_{30}H_{27}NO_3P]^+$), 454 (17, $[C_{29}H_{29}NO_2P]^+$), 313 (4, $[C_{19}H_{23}NO_3]^+$), 201 (100, $[OPPh_2]^+$), 77, (6, $[C_6H_5]^+$), 45 (29, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 541.2018
gef. 541.20054 ± 0.005
(Fragment $[C_{32}H_{32}NO_5P]^+$)

Smp. = 126.6-129.0°C.

6.24.3 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-6'-pentyloxybiphenyl-4-ylamin 250



250

NZ-311

In einem mit Argon gefluteten 100 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum wurden 2.04 g (3.74 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4-nitro-6'-pentyloxybiphenyl **221** in 60 ml THF gelöst. Im Argongegenstrom wurden 199 mg (0.19 mmol, 0.05 Äq.) Pd/C (10 %) zugegeben und ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon aufgesetzt. Durch mehrfaches Evakuieren und Fluten mit Wasserstoff wurde Argon gegen Wasserstoff ausgetauscht und danach die Reaktionsmischung bis zum vollständigen Umsatz 3.5 d bei Raumtemperatur heftig gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde über Celite filtriert, wobei mit Dichlormethan nachgespült wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das beige Rohprodukt flashchromatographisch (100 g SiO_2; PE/EE/Me_2NEt = 1:9:0.1, 505 ml; PE/EE/Me_2NEt = 1:19:0.2, 404 ml) aufgereinigt, wodurch 1.62 g (84 %) Produkt **250** als hellgelber Feststoff erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.14 (EE/Me_2NEt = 1:0.01).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K) δ = 0.772 (t, 13-H_3), 1.08-1.20 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.45-1.55 (m, 10-H_2), 3.309 (s, 8-H_3), 3.616 (s, br, NH_2), 3.771 (td, 9-H), 3.840 (td, 9-H'), 4.649 (d, 7-H), 4.676 (d, 7-H'), 5.944 (d, 3-H), 6.128 (dd, 5-H), 6.875 (d, 6-H), 7.069 (dd, br, 5'H), 7.111 (ddd, 3'-H), 7.20-7.25 (m, 16/16'H_2), 7.275 (ddd, 4'-H), 7.31-7.38 (m, 16/16'-H_2, 17/17'-H), 7.41-7.50 (m, 15/15'-H_2, 17/17'-H), 7.64-7.70 (m, 15/15'-H_2) ppm.

$^{3}J_{P,3'}$ = 13.2 Hz, $^{2}J_{9\text{-}H,9\text{-}H'}$ = 9.3 Hz, $^{3}J_{4',5'}$ = 8.3 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 8.1 Hz, $^{3}J_{3',4'}$ = 7.8 Hz, $^{3}J_{12,13}$ = 7.1 Hz, $^{3}J_{9\text{-}H,10}$ = 6.8 Hz, $^{2}J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.6 Hz, $^{3}J_{9\text{-}H,10}$ = 6.5 Hz, $^{4}J_{P,4'}$ = 3.4 Hz, $^{4}J_{3,5}$ = 2.2 Hz, $^{4}J_{3',5'}$ = 1.1 Hz.

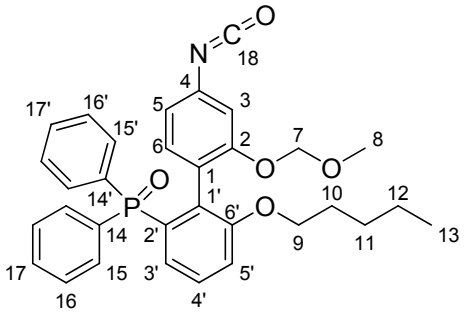
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.06 (s, 13-C), 22.35 (s, 12-C), 27.97 (s, 11-C), 28.91 (s, 10-C), 55.68 (s, 8-C), 69.22 (s, 9-C), 94.46 (s, 7-C), 100.75 (s, 3-C), 107.45 (s, 5-C), 115.64 (d, 4.9 Hz, 1-C), 116.28 (d, 2.0 Hz, 5'-C), 126.01 (d, 11.6 Hz, 3'-C), 127.57 (d, 12.3 Hz, 16/16'-C), 127.77 (d, 14.9 Hz, 4'-C), 128.05 (d, 11.9 Hz, 16/16'-C), 130.58 (d, 2.6 Hz, 17/17'-C), 131.04 (s, br, 17/17'-C), 131.08 (d, 9.7 Hz, 15/15'-C), 132.19 (d, 9.1 Hz, 15/15'-C), 133.36 (s, 6-C), 133.49 (d, 104.8 Hz, 14-C), 133.63 (d, 103.9 Hz, 14'-C), 133.73 (d, 9.7 Hz, 1'-C), 134.22 (d, 103.7 Hz, 2'-C), 147.26 (s, 4-C), 155.99 (s, 2-C), 158.16 (d, 14.0 Hz, 6'-C) ppm.

^{31}P-NMR ($CDCl_3$, 300 K) δ = 27.948 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 516 (24, $[M + 1]^+$), 515 (32, $[M]^+$), 500 (54, $[M - CH_3]^+$), 454 (28, $[M - CH_2OCH_3 - O]^+$), 282 (100), 201 (98, $[OPPh_2]^+$), 77 (9, $[C_6H_5]^+$), 45 (42, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	515.2225
	gef.	515.22481 ± 0.005

6.24.4 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyl-oxy-6'-pentyloxybiphenyl 254



254

NZ-314

In Anlehnung an die Literatur[69] wurden in einem 100 ml Rundkolben 1.0 g (1.94 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-6'-pentyloxy-biphenyl-4-ylamin **250** in einer Mischung aus 20 ml Dichlormethan und 20 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gelöst und mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C abgekühlt. Zu dem stark gerührten Zweiphasensystem wurden mit Hilfe einer Spritze in einer Portion 2.0 ml (3.88 mmol, 2.0 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20 % in Toluol) gegeben und ein Blasenzähler aufgesetzt. Nach 25 min war die Gasentwicklung beendet.

Zur Aufarbeitung wurde in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase abgetrennt und auf $MgSO_4$ gegeben. Die wässrige Phase wurde noch einmal mit etwa 20 ml Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Gefriertrocknung aus 12 ml abs. Benzol wurden 1.04 g (99 %) Isocyanat **254** als gelber Schaum erhalten.

^{1}**H-NMR** ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K) δ = 0.769 (t, 13-H_3), 1.05-1.19 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.44-1.56 (m, 10-H_2), 3.330 (s, 8-H_3), 3.790 (td, 9-H), 3.870 (td, 9-H'), 4.704 (d, 7-H), 4.723 (d, 7-H'), 6.372 (d, 3-H), 6.542 (dd, 5-H), 7.035 (ddd, 3'-H), 7.064 (d, 6-H), 7.093 („td", br, 5'-H), 7.23-7.27 (m, 16/16'-H_2), 7.310 (ddd, 4'-H), 7.35-7.41 (m, 16/16'-H_2, 17/17'-H), 7.44-7.49 (m, 15/15'-H_2. 17/17'-H), 7.64-7.70 (m, 15/15'-H_2) ppm.

$^3J_{P,3'}$ = 13.3 Hz, $^2J_{9\text{-}H,9\text{-}H'}$ = 9.3 Hz, $^3J_{4',5'}$ = 8.4 Hz, $^3J_{5,6}$ = 8.1 Hz, $^3J_{3',4'}$ = 7.8 Hz, $^3J_{12,13}$ = 7.2 Hz, $^2J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.7 Hz, $^3J_{9\text{-}H,10}$ = 6.8 Hz, $^3J_{9\text{-}H',10}$ = 6.4 Hz, $^4J_{P,4'}$ = 3.4 Hz, $^4J_{3,5}$ = 2.0 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 1.1 Hz, $^5J_{P,5'}$ = 1.1 Hz,

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.04 (s, 13-C), 22.31 (s, 12-C), 27.99 (s, 11-C), 28.85 (s, 10-C), 55.91 (s, 8-C), 69.17 (s, 9-C), 94.58 (s, 7-C), 109.76 (s, 3-C), 116.15 (d, 2.1 Hz, 5'-C), 116.76 (s, 5-C), 123.23 (d, 4.9 Hz, 1-C), 124.53 (s, 18-C), 125.87 (d, 11.7 Hz, 3'-C), 127.77 (d, 12.2 Hz, 16/16'-C), 128.24 (d, 12.0 Hz, 16/16'-C), 128.41 (d, 14.8 Hz, 4'-C), 130.99 (d, 2.6 Hz, 17/17'-C), 131.22 (d, 9.8 Hz, 15/15'-C), 131.39 (d, 2.5 Hz, 17/17'-C), 132.13 (d, 9.1 Hz, 15/15'-C), 132.23 (d, 9.5 Hz, 1'-C), 133.15 (d, 104.3 Hz, 14-C), 133.34 (d, 104.1 Hz, 14'-C), 133.50 (s, 6-C), 133.64 (s, 4-C), 134.03 (d, 102.4 Hz, 2'-C), 155.85 (s, 2-C), 157.77 (d, 13.7 Hz, 6'-C) ppm.

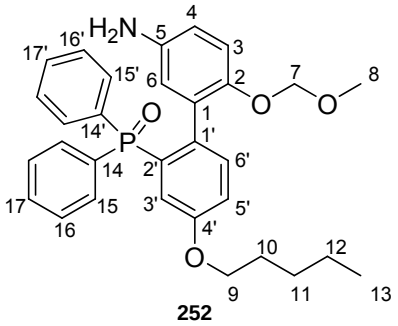
^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 27.442 ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2269 (N=C=O) cm^{-1}.

EI-MS: *m/z* (%): 541 (10, $[M]^+$), 526 (100, $[M - CH_3]^+$), 498 (19, $[M - C_3H_7]^+$), 496 (16, $[M - CH_2OCH_3]^+$), 201 (93, $[OPPh_2]^+$), 77 (6, $[C_6H_5]^+$), 45 (19, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	541.2018
	gef.	541.20308 ± 0.005

6.24.5 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl-5-ylamin 252



252

NZ-344

In einem mit Argon gefluteten 25 ml Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Septum wurden 164 mg (0.3 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-5-nitro-4'-pentyloxybiphenyl **195** in 5 ml THF gelöst. Im Argongegenstrom wurden 32 mg (0.03 mmol, 0.1 Äq.) Pd/C (10 %) zugegeben und ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon aufgesetzt. Durch mehrfaches Evakuieren und Fluten mit Wasserstoff wurde Argon gegen Wasserstoff ausgetauscht und danach die

Reaktionsmischung bis zum vollständigen Umsatz 48 h bei Raumtemperatur heftig gerührt.
Zur Aufarbeitung wurde über Celite filtriert, wobei mit Dichlormethan nachgespült wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch ein gelbes Harz als Rohprodukt erhalten wurde. Dieses wurde zunächst flashchromatographisch (20 g SiO_2; PE/EE/Me_2NEt = 1:9:0.1, 200 ml; PE/EE/Me_2NEt = 1:19:0.2, 200 ml; EE/Me_2NEt = 1:0.01, 100 ml) und abschließend über HPLC aufgereinigt, so dass 93 mg (60 %) Produkt **252** als rotbrauner Schaum erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.09 (EE/Me_2NEt = 1:0.01).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.908 (t, 13-H_3), 1.30-1.40 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.67-1.74 (m, 10-H_2), 2.94 (br. s, NH_2), 3.311 (s, 8-H_3), 3.81-3.87 (m, 9-H_2), 4.683 (d, 7-H), 4.739 (d, 7-H'), 6.333 (dd, 4-H), 6.506 (d, 3-H), 6.561 (d, 6-H), 7.02-7.08 (m, 3'-H, 5'-H), 7.20-7.26 (m, 6'-H, 16/16'-H_2), 7.29-7.35 (m, 17/17'-H), 7.36-7.42 (m, 16/16'-H_2), 7.43-7.49 (m, 17/17'-H), 7.521 (dd, 15/15'-H_2), 7.691 (dd, 15/15'-H_2) ppm.
$^3J_{P,15}$ = 11.0 Hz, $^3J_{P,15}$ = 11.0 Hz, $^3J_{3,4}$ = 8.7 Hz, $^3J_{15,16}$ = 8.3 Hz, $^3J_{15',16'}$ = 8.3 Hz, $^3J_{12,13}$ = 7.1 Hz, $^2J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.3 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.7 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.12 (s, 13-C), 22.54 (s, 12-C), 28.23 (s, 11-C), 28.93 (s, 10-C), 55.80 (s, 8-C), 68.25 (s, 9-C), 95.14 (s, 7-C), 115.07 (s, 3-C), 115.54 (s, 4-C), 117.68 (d, 2.0 Hz, 5'-C), 119.83 (d, 13.0 Hz, 3'-C), 120.77 (s, 6-C), 127.81 (d, 11.8 Hz, 16/16'-C), 128.24 (d, 12.2 Hz, 16/16'-C), 130.07 (d, 3.7 Hz, 1-C), 130.92 (s, 17/17'-C), 131.21 (d, 9.4 Hz, 15/15'-C), 131.36 (s, 17/17'-C), 132.24 (d, 8.1 Hz, 15/15'-C), 132.86 (d, 102.0 Hz, 2'-C), 133.30 (d, 105.2 Hz, 14-C, 14'-C), 133.99 (d, 11.8 Hz, 6'-C), 135.46 (d, 8.0 Hz, 1'-C), 139.76 (s, 5-C), 147.43 (s, 2-C), 157.54 (d, 15.2 Hz, 4'-C) ppm.

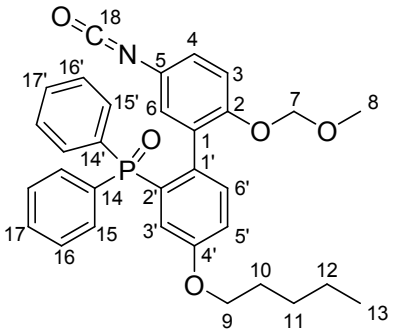
^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 28.228 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 515.7 (33, $[M]^+$), 500.3 (39, $[M - CH_3]^+$), 483.4 (27, $[M - OCH_3 - 1]^+$), 470.6 (17, $[M - CH_2OCH_3]^+$), 454.5 (24, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 201.0 (100, $[OPPh_2]^+$), 77.1 (4, $[C_6H_5]^+$), 45.1 (11, $[CH_2OCH_3]$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 515.2225

gef. 515.22290 ± 0.005

6.24.6 Synthese von 2'-(Diphenylphosphinoyl)-5-isocyanato-2-methoxymethyl-oxy-4'-pentyloxybiphenyl 197



197

NZ-348

In Anlehnung an die Literatur[69] wurden in einem 25 ml Spitzkolben mit Magnetrührstäbchen 85 mg (0.17 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl-5-ylamin **252** in einer Mischung aus 5 ml Dichlormethan und 5 ml gesättigter $NaHCO_3$-Lösung gelöst und mit Hilfe eines Eisbades auf 0°C abgekühlt. Zu dem stark gerührten roten Zweiphasensystem wurden 0.2 ml (0.33 mmol, 2.0 Äq.) Phosgen-Lösung (1.93 M, 20 % in Toluol) gegeben und ein Blasenzähler aufgesetzt. Nach 20 min war die Gasentwicklung beendet.

Zur Aufarbeitung wurde in einen Scheidetrichter überführt, die organische Phase abgetrennt und auf $MgSO_4$ gegeben. Die wässrige Phase wurde noch einmal mit 5 ml Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 81 mg (91 %) Produkt **197** als rotbraunes Harz erhalten wurden. Da dieses schnell zum entsprechenden Harnstoff abreagierte, konnten die NMR-Spektren nicht vollständig ausgewertet werden.

^{1}**H-NMR** (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.916 (t, 13-H_3), 1.30-1.41 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.66-1.77 (m, 10-H_2), 3.329 (s, 8-H_3), 3.866 (t, 6.6 Hz, 9-H_2), 4.745 (d, 7-H), 4.901 (d, 7-H'), 6.686 (dd, 6.0, 1.1 Hz, H), 6.732 (d, 0.5 Hz, H), 7.01-7.05 (m, H), 7.0668 (s, H), 7.15-7.20 (m), 7.27-7.65 (m) ppm.

$^3J_{12,13}$ = 7.0 Hz, $^3J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.9 Hz, $^3J_{9,10}$ = 6.6 Hz.

^{13}**C-NMR** (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.14 (s, 13-C), 22.56 (s), 28.24 (s), 28.92 (s, 10-C), 56.07 (s, 8-C), 68.32 (s, 9-C), 94.88 (s, 7-C), 114.53 (s), 117.61 (d, 2.4 Hz), 119.88 (d, 12.8 Hz), 124.60 (s), 125.70 (s), 127.96-128.44 (m), 131.23-132.18 (m), 133.58 (d, 11.1 Hz), 133.96 (s), 152.78 (s, 2-C), 157.90 (d, 14.7 Hz, 4'-C) ppm.

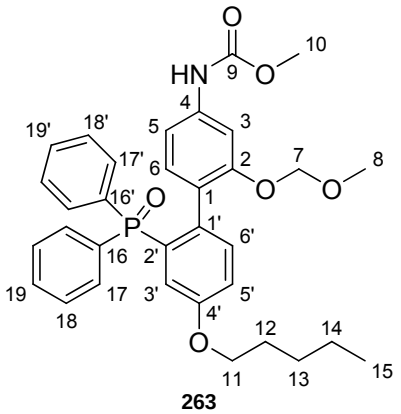
^{31}**P-NMR** (121 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 27.136 ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2269 (N=C=O), 2959, 3055 (C-H) cm^{-1}.

EI-MS: *m/z* (%): 541 (12, $[M]^+$), 526 (100, $[M - CH_3]^+$), 498 (12, $[M - C_3H_7]^+$), 480 (42, $[M - C_2H_5O_2]^+$), 464 (10, $[M – C_6H_5]^+$), 201 (25, $[OPPh_2]^+$), 45 (37, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber. 541.2018
gef. 541.20188 ± 0.005

6.25 Synthese von [2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl-4-yl]-carbaminsäuremethylester 263



NZ-227

In einem 100 ml Rundkolben wurden 300 mg (0.55 mmol, 1 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 15 ml Methanol gelöst und die gelbe Lösung 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine weiße Trübung auftrat. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand flashchromatographisch (40 g SiO_2; PE/EE/Me_2NEt = 1:2:0.03, 180 ml; EE/Me_2NEt = 1:0.01, 200 ml; EE/MeOH/Me_2NEt = 9:1:0.1, 200 ml) aufgereinigt, wodurch 133 mg (42 %) Produkt **263** als weißer Feststoff erhalten wurden.

$\mathbf{R_F}$ = 0.34 (EE/Me_2NEt = 1:0.01).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.904 (t, 15-H_3), 1.29-1.39 (m, 13-H_2, 14-H_2), 1.66-1.72 (m, 12-H_2), 3.357 (s, 8-H_3), 3.618 (s, 10-H_3), 3.79-3.85 (m, 11-H_2), 4.745 (d, 7-H), 4.885 (d, 7-H'), 6.696 (dd, 3'-H), 6.935 (dd, 5-H), 7.044 (ddd, 5'-H), 7.218 (d, 6-H), 7.18-7.24 (m, 18/18'-H_2, 19/19'-H), 7.267 (dd, 6'-H), 7.30-7.35 (m, 3-H), 7.38-7.45 (m, 18/18'-H_2), 7.45-7.55 (m, 17/17'-H_2, 19/19'-H), 7.75-7.82 (m, 17/17'-H_2), 9.125 (s, br, N*H*) ppm.
$^3J_{P,3'}$ = 15.4 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 8.5 Hz, $^3J_{5,6}$ = 8.3 Hz, $^3J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.1 Hz, $^4J_{P,6'}$ = 5.0 Hz, $^4J_{3',5'}$ = 2.7 Hz, $^4J_{3,5}$ = 1.8 Hz, $^5J_{P,5'}$ = 0.8 Hz.

^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.08 (s, 15-C), 22.48 (s), 28.16 (s), 28.85 (s, 12-C), 51.71 (s, 10-C), 56.24 (s, 8-C), 68.16 (s, 11-C), 94.20 (s, 7-C), 103.41 (s, 6-C), 110.63 (s, 5-C), 117.53 (d, 1.5 Hz, 5'-C), 119.63 (d, 14.3 Hz, 3'-C), 123.22 (d, 3.0 Hz, 1-C), 127.67 (d, 12.2 Hz, 18/18'-C), 128.22 (d, 11.9 Hz, 18/18'-C), 131.07 (d, 8.5 Hz, 17/17'-C), 131.10 (s, 3-C), 131.46 (s, 19/19'-C), 132.30 (d, 8.9 Hz, 17/17'-C), 132.56 (d, 105.0 Hz, 16-C), 133.01 (d, 104.9 Hz, 16'-C), 133.22 (s, 19/19'-C), 133.23 (d, 102.7 Hz, 2'-C), 134.48 (d, 11.8 Hz, 6'-C), 135.83 (d, 8.0 Hz, 1'-C), 140.08 (s, 4-C), 154.15 (s, 2-C), 154.58 (s, 9-C), 157.25 (d, 15.4 Hz, 4'-C) ppm.

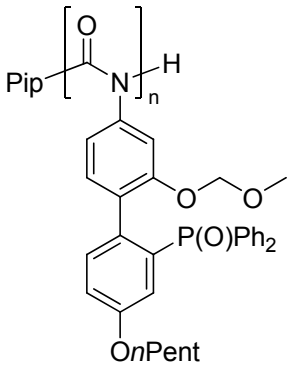
^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 29.186 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 573 (8, $[M]^+$), 559 (75, $[M - O + 1]^+$), 541 (29, $[M - OCH_3 -1]^+$), 526 (93, $[M - CH_2OCH_3 - 2]^+$), 512 (94, $[M - O\text{-}CH_2OCH_3]^+$), 497 (16, $[M - C_6H_5 + 1]^+$), 481 (91, $[M - C_6H_5 -O + 1]^+$), 465 (31, $[M - OCH_3 - C_6H_5]^+$), 201 (100, $[OPPh_2]^+$), 77 (12, $[C_6H_5]^+$), 45 (66, $[CH_2OCH_3]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	573.228
	gef.	573.2259 ± 0.005

6.26 Polymerisationsversuche mit dem arylischen Monomer 196

6.26.1 Homopolymerisationsversuche mit Li-Pip 41 als Initiator

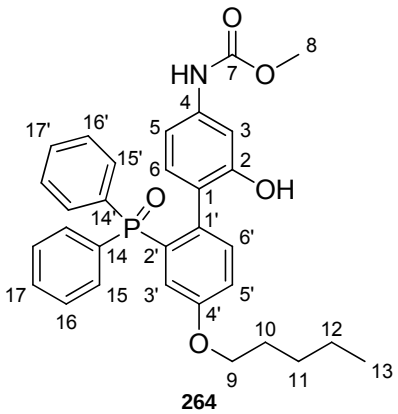


poly-**196**Pip

NZ-200

Nach AAV1 wurden 301 mg (0.555 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.06 ml (0.011 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-Pip-Lösung (0.183 mmol/ml in abs. THF) bei -98°C umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 1.11 ml (0.111 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 298 mg gelbes Harz erhalten wurden, welches flashchromatographisch (PE/EE = 2:1, 300 ml; PE/EE = 1:2, 300 ml; PE/EE = 1:5, 180 ml) getrennt wurde. Dadurch wurden neben unidentifizierbaren Produktgemischen 141 mg (48 %) Methylcarbamat **264** als farbloses Harz erhalten.

Analytik [2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-hydroxy-4'-pentyloxybiphenyl-4-yl]-carbaminsäuremethylester 264



264

$\mathbf{R_F}$ = 0.29 (PE/EE = 1:2).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.89-0.93 (m, 13-H_3), 1.29-1.39 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.67-1.73 (m, 10-H_2), 3.656 (s, 8-H_3), 3.818 (t, 9-H_2), 6.405 (d, 6-H), 6.696 (dd, 3'-H), 6.843 (s, br, N*H*), 6.863 (d, 3-H), 7.068 (dd, 5'-H), 7.172 (dd, 6'-H), 7.22-7.27 (m, 16/16'-H_2, 17/17'-H), 7.34-7.44 (m, 15/15'-H_2, 17/17'-H), 7.494 (td, 7.6 Hz, 2.6 Hz, 16/16'-H_2), 7.54-7.59 (m, 5-H), 7.791 (dd, 11.7 Hz, 7.6 Hz, 15/15'-H_2), 8.781 (s, br, O*H*) ppm.
$^{3}J_{P,3'}$ = 15.4 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 8.5 Hz, $^{3}J_{5',6'}$ = 8.4 Hz, $^{3}J_{9,10}$ = 6.7 Hz, $^{4}J_{P,6'}$ = 5.0 Hz, $^{4}J_{3',5'}$ = 2.7 Hz, $^{4}J_{3,5}$ = 2.1 Hz.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.09 (s, 13-C), 22.51 (s), 28.16 (s), 28.82 (s, 10-C), 52.11 (s, 8-C), 68.32 (s, 9-C), 111.35 (s, 3-C), 117.90 (s, 5'-C), 119.63 (d, 14.3 Hz, 3'-C), 126.94 (s, 1-C), 128.24 (d, 12.6 Hz, 16/16'-C), 128.69 (d, 12.1 Hz, 16/16'-C), 130.49 (d, 107.0 Hz, 4-C), 130.93 (d, 105.9 Hz, 14'-C), 131.21 (d, 10.0 Hz, 15/15'-C), 131.28 (s, 17/17'-C), 131.83 (s, 17/17'-C), 132.15 (s, 6-C), 132.30 (s, 5-C), 132.42 (d, 9.4 Hz, 15/15'-C), 132.95 (d, 102.2 Hz, 2'-C), 134.75 (d, 11.7 Hz, 6'-C), 138.88 (s, 4-C), 135.69 (d, 8.3 Hz, 1'-C), 154.09 (s, 7-C), 154.82 (s, 2-C), 157.75 (d, 15.7 Hz, 4'-C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 33.306 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 530 (9, $[M + 1]^+$), 498 (9, $[M - OCH_3]^+$), 453 (1, $[M - C_6H_5 + 1]^+$), 327 (30, $[M - OPPh_2 - 1]^+$), 202 (63, $[OPPh_2 + 1]^+$), 77 (11, $[C_6H_5]^+$), 43 (100, $[C_3H_7]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	529.2018
	gef.	529.20277 ± 0.005

NZ-357

Nach AAV1 wurden 320 mg (0.591 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.08 ml (0.012 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-Pip-Lösung (0.149 mmol/ml in abs. THF) bei -98°C umgesetzt. Nach 19.5 h Rühren wurden 1.18 ml (0.118 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 318 mg (ca. quant.) gelbes Glas erhalten

wurden, bei dem es sich um ein etwa 3:1-Gemisch der Methylcarbamate **263** und **264** handelte.

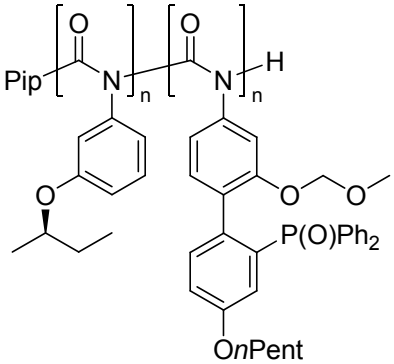
NZ-358

Nach AAV1 wurden 216 mg (0.399 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.05 ml (0.008 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-Pip-Lösung (0.149 mmol/ml in abs. THF) bei -78°C (Ethanol/Trockeneis-Kältebad) umgesetzt. Nach 19.5 h Rühren wurden 0.80 ml (0.080 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 217 mg (95 %) verunreinigtes Methylcarbamat **263** als gelbes Glas erhalten wurden. Durch ESI-Massenspektrometrie konnten Spuren von Oligomeren mit $n \leq 3$ nachgewiesen werden.

NZ-359

Nach AAV1 wurden 257 mg (0.475 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenyl-phosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxy-biphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.06 ml (0.009 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-Pip-Lösung (0.149 mmol/ml in abs. THF) bei -78°C (Ethanol/Trockeneis-Kältebad) umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 0.95 ml (0.095 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 266 mg (98 %) verunreinigtes Methylcarbamat **263** als gelbes Glas erhalten wurden. Durch ESI-Massenspektrometrie konnten Spuren von Oligomeren mit $n \leq 3$ nachgewiesen werden.

6.26.2 Copolymerisationsversuche mit Li-Pip als Initiator

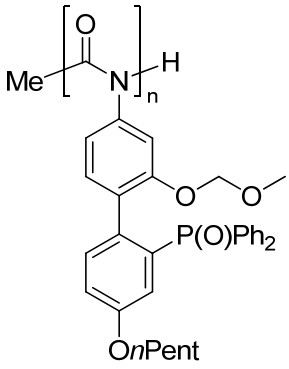


poly-*(R)*-**63**-*co*-**196**Pip

NZ-201

Nach AAV1 wurden 252 mg (0.465 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenyl-phosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** und 62 mg (0.323 mmol, 0.69 Äq.), 3-[(*R*)-1-*sec*-Butoxy]-phenylisocyanat **63** in 2 ml abs. THF mit 0.02 ml (0.003 mmol, 0.006 Äq.) einer Li-Pip-Lösung (0.183 mmol/ml in abs. THF) bei -98°C (Ethanol/Trockeneis-Kältebad) umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 0.28 ml (0.028 mmol, 0.06 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 354 mg (> 100 %) gelbes Glas erhalten wurden. Dabei handelte es sich um ein etwa 9:1-Gemisch der Methylcarbamate **263** und **264** mit Spuren des *sergeant*-Methylcarbamats **266**.

6.26.3 Homopolymerisationsversuche mit MeLi als Initiator



poly-**196**Me

NZ-207

Nach AAV1 wurden 201 mg (0.371 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 3.4 mg (0.007 mmol, 0.02 Äq.) MeLi-Lösung (2.190 mmol/g in abs. Ether) bei 0°C umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 0.74 ml (0.074 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 209 mg (98 %) verunreinigtes Methylcarbamat **263** als gelblicher Schaum erhalten wurden. Durch ESI-Massenspektrometrie konnten Spuren von Oligomeren mit $n \leq 3$ nachgewiesen werden.

NZ-214

Nach AAV1 wurden 200 mg (0.369 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.1 ml (0.007 mmol, 0.02 Äq.) einer MeLi-Lösung (0.073 mmol/ml in abs. Ether) bei -40°C umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 0.74 ml (0.074 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 206 mg (97 %) verunreinigtes Methylcarbamat **263** als gelbes Harz erhalten wurden. Durch ESI-Massenspektrometrie konnten Spuren von Oligomeren mit $n \leq 3$ nachgewiesen werden.

NZ-219

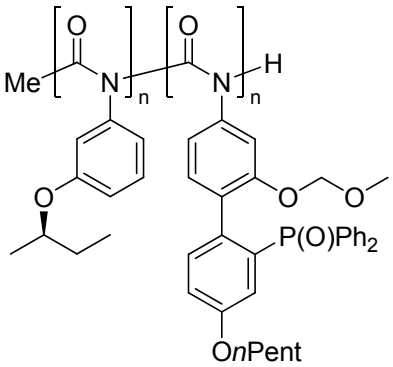
Nach AAV1 wurden 208 mg (0.384 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit

0.1 ml (0.008 mmol, 0.02 Äq.) einer MeLi-Lösung (0.078 mmol/ml in abs. Ether) bei -60°C umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 0.77 ml (0.077 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 209 mg (ca. quant.) gelbes Harz erhalten wurden. Dabei handelte es sich um ein verunreinigtes etwa 1:4-Gemisch der Methylcarbamate **263** und **264**. Durch ESI-Massenspektrometrie konnten Spuren von Oligomeren mit n ≤ 3 nachgewiesen werden.

NZ-223

Nach AAV1 wurden 220 mg (0.406 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 4 ml abs. THF mit 0.1 ml (0.008 mmol, 0.02 Äq.) einer MeLi-Lösung (0.078 mmol/ml in abs. Ether) bei -78°C (Ethanol/Trockeneis-Kältebad) umgesetzt. Nach 22 h Rühren wurden 0.77 ml (0.077 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 225 mg gelber Feststoff erhalten wurden, welcher flashchromatographisch (PE/EE = 2:1, 180 ml; PE/EE = 1:2, 180 ml; PE/EE = 1:4, 200 ml; PE/EE = 1:6, 210 ml; PE/EE = 1:9, 200 ml; EE, 160 ml; EE/MeOH = 9:1, 200 ml; MeOH, 250 ml) getrennt wurde. Dadurch wurden neben unidentifizierbaren Produktgemischen 47 mg (22 %) Methylcarbamat **264** als farbloses Harz erhalten. Durch ESI-Massenspektrometrie konnten Spuren von Oligomeren mit n ≤ 4 nachgewiesen werden.

6.26.4 Copolymerisationsversuche mit MeLi als Initiator

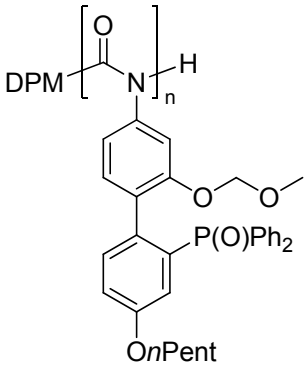


poly-*(R)*-**63**-*co*-**196**Me

NZ-206

Nach AAV1 wurden 254 mg (0.384 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** und 59 mg (0.309 mmol, 0.66 Äq.), 3-[(*R*)-1-*sec*-Butoxy]-phenylisocyanat **63** in 2 ml abs. THF mit 9.1 mg (0.020 mmol, 0.04 Äq.) MeLi-Lösung (2.190 mmol/g in abs. Ether) bei -78°C umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 2.0 ml (0.200 mmol, 0.43 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 307 mg (ca. quant.) gelblicher Schaum erhalten wurden. Dabei handelte es sich um ein Gemisch der Methylcarbamate **263**, **264** und dem *sergeant*-Methylcarbamat **266**.

6.26.5 Homopolymerisationsversuche mit Na-DPM 42 als Initiator



poly-**196**DPM

NZ-261

Nach AAV1 wurden 250 mg (0.462 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.03 ml (0.009 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.377 mmol/ml in abs. THF) bei -97°C umgesetzt. Nach 1 h Rühren wurden 0.92 ml (0.092 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 377 mg (> 100 %) mit Naphthalin **151** verunreinigtes Methylcarbamat **264** als gelbes Glas erhalten wurden.

NZ-268

Nach AAV1 wurden 236 mg (0.436 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.07 ml (0.009 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.133 mmol/ml in abs. THF)

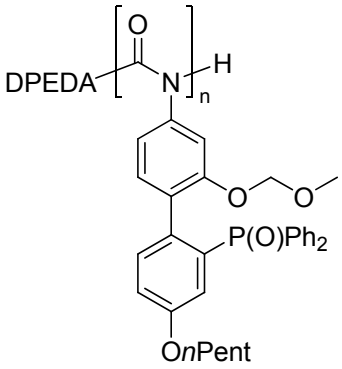
bei -94°C umgesetzt. Nach 19 h Rühren wurden 0.87 ml (0.087 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei wenig weißer Niederschlag auftrat. Dieser wurde abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet, wodurch 7 mg (3 %) Polymer poly-**196**DPM als weißes Glas erhalten wurden. Aus dem Zentrifugat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 228 mg (ca. 95 %) eines etwa 2:1-Gemischs der Methylcarbamate **263** und **264** als gelber Feststoff erhalten wurden.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 41200 g/mol, M_n = 25300 g/mol, M_p = 41700 g/mol; PDI = 1.63.

NZ-269

Nach AAV1 wurden 200 mg (0.369 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.06 ml (0.007 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.133 mmol/ml in abs. THF) bei -78°C (Ethanol/Trockeneis-Kältebad) umgesetzt. Nach 19 h Rühren wurden 0.74 ml (0.074 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei wenig weißer Niederschlag auftrat. Dieser wurde abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet, wodurch 10 mg (5 %) weißes Glas erhalten wurden, wobei es sich laut GPC um niedermolekulare Verbindungen handelte. Aus dem Zentrifugat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 213 mg (> 100 %) eines etwa 2:1-Gemischs der Methylcarbamate **263** und **264** als gelbes Glas erhalten wurden.

6.26.6 Homopolymerisationsversuche mit Li-DPEDA 270 als Initiator



poly-**196**DPEDA

NZ-288

Nach AAV1 wurden 243 mg (0.449 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.13 ml (0.009 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-DPEDA-Lösung (0.068 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 3.5 ml (0.349 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, weitere 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei wenig weißer Niederschlag auftrat. Dieser wurde abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet, wodurch 1 mg (0.4 %) Polymer poly-**196**DPEDA als weißes Glas erhalten wurden. Aus dem Zentrifugat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 261 mg (> 100 %) eines etwa 2:1-Gemischs der Methylcarbamate **263** und **264** als gelbes Glas erhalten wurden.

GPC (THF, PS-Std.): M_w = 24700 g/mol, M_n = 18700 g/mol, M_p = 20200 g/mol; PDI = 1.32.

NZ-289

Nach AAV1 wurden 260 mg (0.480 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.14 ml (0.010 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-DPEDA-Lösung (0.068 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Nach 19 h Rühren wurden 0.96 ml (0.096 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, weitere 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei wenig weißer Niederschlag auftrat. Dieser wurde abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet, wodurch 5 mg (2 %) gelbes Glas erhalten wurden, wobei es sich laut GPC um niedermolekulare Verbindungen handelte. Aus dem Zentrifugat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 276 mg (> 100 %) eines etwa 1:2-Gemischs der Methylcarbamate **263** und **264** als gelbes Glas erhalten wurden.

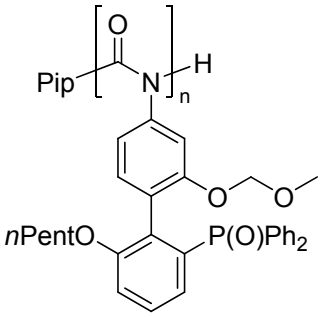
NZ-292

Nach AAV1 wurden 264 mg (0.487 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-4'-pentyloxybiphenyl **196** in 2 ml abs. THF mit 0.14 ml (0.010 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-DPEDA-Lösung (0.068 mmol/ml in abs. THF) bei -78°C umgesetzt. Nach 3 h Rühren wurden 0.98 ml (0.097 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, weitere 30 min gerührt und die Reaktionsmischung

auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei wenig weißer Niederschlag auftrat. Dieser wurde abzentrifugiert und im Vakuum getrocknet, wodurch 3 mg (1 %) weißes Glas erhalten wurden, wobei es sich laut GPC um niedermolekulare Verbindungen handelte. Aus dem Zentrifugat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 282 mg (> 100 %) eines etwa 1:10-Gemischs der Methylcarbamate **263** und **264** als gelbes Glas erhalten wurden.

6.27 Polymerisationsversuche mit dem arylischen Monomer 254

6.27.1 Homopolymerisationsversuche mit Li-Pip 41 als Initiator

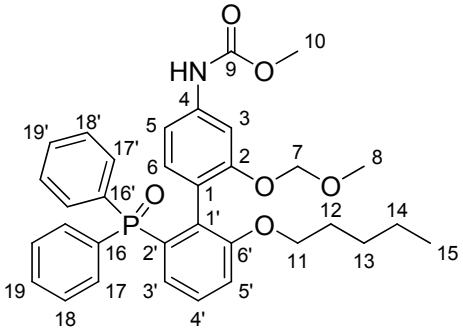


poly-**254**Pip

NZ-360

Nach AAV1 wurden 171 mg (0.316 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-6'-pentyloxybiphenyl **254** in 2 ml abs. THF mit 0.04 ml (0.006 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-Pip-Lösung (0.149 mmol/ml in abs. THF) bei -98°C umgesetzt. Nach 19.5 h Rühren wurden 0.63 ml (0.063 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 174 mg (96 %) verunreinigtes Methylcarbamat **251** als gelbes Glas erhalten wurden.

Analytik [2'-(Diphenyl-phosphinoyl)-2-methoxymethyloxy-6'-pentyloxy-biphenyl-4-yl]-carbaminsäuremethylester 251



251

$\mathbf{R_F}$ = 0.23 (PE/EE = 1:5).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.749 (t, 15-H_3), 1.06-1.18 (m, 13-H_2, 14-H_2), 1.45-1.52 (m, 12-H_2), 3.362 (s, 8-H_3), 3.618 (s, 10-H_3), 3.772 (td, 11-H), 3.847 (td, 11-H'), 4.727 (d, 7-H), 4.777 (d, 7-H'), 6.907 (d, br, 6-H), 6.962 (dd, br, 3'-H), 7.03-7.07 (m, 3-H, 5-H), 7.082 (d, br, 5'-H), 7.19-7.24 (m, 18-H_2), 7.24-7.29 (m, 4'-H), 7.31-7.35 (m, 19/19'-H), 7.36-7.41 (m, 18'-H_2), 7.44-7.52 (m, 17-H_2, 19/19'-H), 7.72-7.77 (m, 17'-H_2), 8.646 (s, br, N*H*) ppm.
$^2J_{P,3'}$ = 13.5 Hz, $^2J_{11\text{-}H,11\text{-}H'}$ = 9.1 Hz, $^3J_{4',5'}$ = 8.5 Hz, $^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz, $^3J_{3',4'}$ = 7.8 Hz, $^3J_{15,15}$ = 7.1 Hz, $^3J_{11\text{-}H,12}$ = 6.8 Hz, $^3J_{11\text{-}H',12}$ = 6.4 Hz, $^2J_{7\text{-}H,7\text{-}H'}$ = 6.1 Hz.

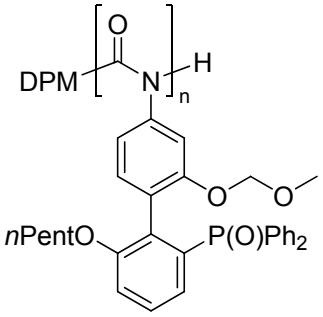
^{13}**C-NMR** (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 13.99 (s, 15-C), 22.26 (s, 14-C), 27.93 (s, 13-C), 28.83 (s, 12-C), 51.74 (s, 10-C), 55.97 (s, 8-C), 69.11 (s, 11-C), 94.42 (s, 7-C), 103.23 (s, br, 5-C), 110.49 (s, 6-C), 116.28 (d, 1.6 Hz, 5'-C), 119.32 (d, 4.4 Hz, 1'-C), 125.91 (d, 12.1 Hz, 3'-C), 127.64 (d, 12.4 Hz, 18-C), 127.90 (d, 15.0 Hz, 4'-C), 128.16 (d, 11.8 Hz, 18'-C), 130.99 (s, 19/19'-C), 131.06 (d, 10.3 Hz, 17-C), 131.34 (d, 2.0 Hz, 19/19'-C), 132.26 (d, 17'-C), 132.51 (d, 105.7 Hz, 16-C), 132.82 (s, 3-C), 133.95 (d, 106.5, 2'-C), 133.19 (d, 104.3 Hz, 16'-C), 133.58 (d, 6.5 Hz, 1-C), 139.88 (s, 4-C), 154.41 (s, 9-C), 155.13 (s, 2-C), 158.11 (d, 14.0 Hz, 6'-C) ppm.

^{31}**P-NMR** (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 28.812 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 573 (0.8, $[M]^+$), 558 (7, $[M - CH_3]^+$), 526 (100, $[M - CH_3O_2]^+$), 201 (82, $[OPPh_2]^+$).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	573.228
	gef.	573.23103 ± 0.005
EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	558.2045
	gef.	558.20459 ± 0.005
	(Fragment $[M - CH_3]^+$)	

6.27.2 Homopolymerisationsversuche mit Na-DPM 42 als Initiator



poly-**254**DPM

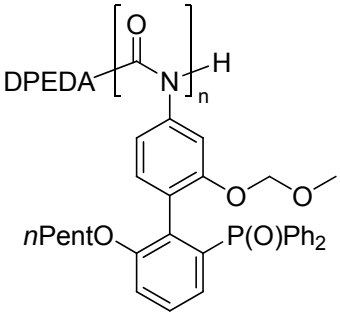
NZ-319

Nach AAV1 wurden 200 mg (0.369 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-6'-pentyloxybiphenyl **254** in 2 ml abs. THF mit 0.07 ml (0.007 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.107 mmol/ml in abs. THF) bei -94°C umgesetzt. Nach 2 h Rühren wurden 0.74 ml (0.074 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 227 mg (> 100 %) eines verunreinigten etwa 2:3-Gemischs der Methylcarbamate **251** und **272** als gelbes Glas erhalten wurden.

NZ-320

Nach AAV1 wurden 200 mg (0.369 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-6'-pentyloxybiphenyl **254** in 2 ml abs. THF mit 0.07 ml (0.007 mmol, 0.02 Äq.) einer Na-DPM-Lösung (0.107 mmol/ml in abs. THF) bei -78°C (Ethanol/Trockeneis-Kältebad) umgesetzt. Nach 2 h Rühren wurden 0.74 ml (0.074 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 215 mg (> 100 %) eines verunreinigten etwa 1:4-Gemischs der Methylcarbamate **251** und **272** als gelbes Glas erhalten wurden.

6.27.3 Homopolymerisationsversuche mit Li-DPEDA 270 als Initiator

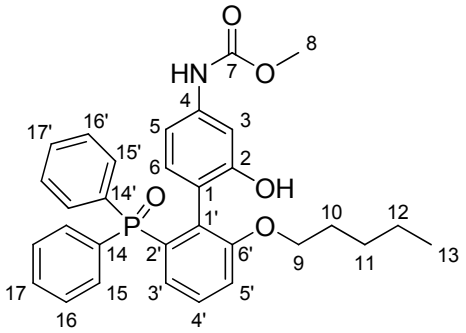


poly-**254**DPEDA

NZ-322

Nach AAV1 wurden 200 mg (0.369 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-6'-pentyloxybiphenyl **254** in 2 ml abs. THF mit 0.10 ml (0.007 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-DPEDA-Lösung (0.077 mmol/ml in abs. THF) bei -95°C umgesetzt. Nach 2 h Rühren wurden 0.74 ml (0.074 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, weitere 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 197 mg (quant.) verunreinigtes Methylcarbamat **272** als gelbes Glas erhalten wurden.

Analytik [2'-(Diphenylphosphinoyl)-2-hydroxy-4'-pentyloxybiphenyl-4-yl]-carbaminsäuremethylester 272



272

$\mathbf{R_F}$ = 0.36 (PE/EE = 1:5).

^{1}**H-NMR** (500 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 0.756 (t, 13-H_3), 1.07-1.18 (m, 11-H_2, 12-H_2), 1.44-1.51 (m, 10-H_2), 3.660 (s, 8-H_3), 3.77-3.81 (m, 9-H_2), 6.391 (d, 6-H), 6.722 (s, br), 6.794 (ddd, 3'-H), 6.882 (s, br, H), 7.133 (d, br, H), 7.23-7.08 (m), 7.35-7.52 (m), 7.69-7,75 (m, H_3) ppm.

$^{3}J_{P,3'}$ = 13.7 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 8.4 Hz, $^{3}J_{4',5'}$ = 8.3 Hz, $^{3}J_{3',4'}$ = 7.7 Hz, $^{3}J_{12,13}$ = 7.0 Hz, $^{4}J_{3',5'}$ = 1.0 Hz.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 14.00 (s, 13-C), 22.22 (s), 27.90 (s), 28.67 (s, 10-C), 52.05 (s, 8-C), 69.41 (s, 9-C), 110.75 (s), 117.77 (s, br, 5'-C), 125.33 (d, 12.5 Hz, 3'-C), 128.20 (d, 12.5 Hz, 16/16'-C), 128.3-128.7 (m), 128.48 (d, 12.1 Hz, 16/16'-C), 131.08 (s), 131.12 (d, 9.7 Hz, 15/15'-C), 131.61 (d, 2.5 Hz), 131.9-132.0 (m), 132.12 (d, 9.5 Hz, 15/15'-C), 133.09 (6-C), 133.97 (d, 103.9 Hz), 138.82 (s, 4-C), 153.99 (s, 7-C), 154.78 (s, 2-C), 158.22 (d, 13.7 Hz, 6'-C) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$, 300 K) δ = 32.002 ppm.

EI-MS: *m/z* (%): 529 (2, $[M]^+$), 327 (4, $[M - OPPh_2 -]^+$), 44 (100).

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z*	ber.	529.2018
	gef.	529.19809 ± 0.005

NZ-323

Nach AAV1 wurden 200 mg (0.369 mmol, 1.0 Äq.) 2'-(Diphenylphosphinoyl)-4-isocyanato-2-methoxymethyloxy-6'-pentyloxybiphenyl **254** in 2 ml abs. THF mit 0.10 ml (0.007 mmol, 0.02 Äq.) einer Li-DPEDA-Lösung (0.077 mmol/ml in abs. THF) bei -78°C (Ethanol/Trockeneis-Kältebad) umgesetzt. Nach 2 h Rühren wurden 0.74 ml (0.074 mmol, 0.2 Äq.) 0.1 M methanolische HCl zugegeben, weitere 30 min gerührt und die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml Methanol gegossen, wobei kein Niederschlag auftrat. Deshalb wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wodurch 185 mg (ca. 95 %) eines verunreinigten etwa 1:2-Gemischs der Methylcarbamate **251** und **272** als gelbes Glas erhalten wurden.

7 Anhang

7.1 Literatur und Anmerkungen

[1] P. D. Cornwell, *Body of Evidence*, new ed., Time Warner Books, **2000**.
[2] I. W. Wainer, E. B. Sheinin, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1761.
[3] R. von Moos, R. Stolz, T. Cerny, S. Gillessen, *Swiss Med. Wkly.* **2003**, *133*, 77.
[4] Department of Health & Human Services, Food and Drug Administration: *FDA's Policy Statement for the Development of New Stereoisomeric Drugs*, http://www.fda.gov/drugs/GuidanceComplianceRegulatoryInformation/Guidances/ucm122883.htm, **1992**.
[5] N. M. Maier, P. Franco, W. Lindner, *J. Chromatogr.* **2001**, *906*, 3.
[6] J. Clayden, W. J. Moran, P. J. Edwards, S. R. LaPlante, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6398.
[7] R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008.
[8] B. M. Trost, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5348.
[9] D. W. C. MacMillan, *Nature (Lond.)* **2008**, *455*, 304.
[10] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3726.
[11] P. I. Dalko, L. Moisan, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5138.
[12] B. List, *Synlett* **2001**, *2001*, 1675.
[13] G. Bredig, P. S. Fiske, *Biochem. Z.* **1913**, *46*, 7.
[14] U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1971**, *10*, 496.
[15] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615.
[16] Y. Tu, Z.-X. Wang, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9806.
[17] S. E. Denmark, Z. Wu, C. M. Crudden, H. Matsuhashi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8288.
[18] D. Yang, Y.-C. Yip, M.-W. Tang, M.-K. Wong, J.-H. Zheng, K.-K. Cheung, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 491.
[19] M. S. Sigman, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4901.
[20] E. J. Corey, M. J. Grogan, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 157.
[21] S. J. Miller, G. T. Copeland, N. Papaioannou, T. E. Horstmann, E. M. Ruel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1629.
[22] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, III, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395.
[23] B. List, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 548.
[24] B. List, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 1730.
[25] B. List, *Chem. Commun.* **2006**, 819.
[26] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243.

[27] A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis - From Biomimetic Concepts to Applications in Asymmetric Synthesis*, 1 ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
[28] J. Seayad, B. List, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 719.
[29] W. Notz, F. Tanaka, C. F. Barbas, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 580.
[30] U. H. Dolling, P. Davis, E. J. J. Grabowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 446.
[31] A. Nelson, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1583.
[32] H. Tian, X. She, J. Xu, Y. Shi, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1929.
[33] X.-Y. Wu, X. She, Y. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8792.
[34] T. Ishikawa, Y. Araki, T. Kumamoto, H. Seki, K. Fukuda, T. Isobe, *Chem. Commun.* **2001**, 245.
[35] T. Okino, Y. Hoashi, Y. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12672.
[36] N. T. McDougal, S. E. Schaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12094.
[37] J. M. Brunel, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4233.
[38] S. J. Connon, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5418.
[39] H. Pellissier, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9267.
[40] H. D. King, Z. Meng, D. Denhart, R. Mattson, R. Kimura, D. Wu, Q. Gao, J. E. Macor, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3437.
[41] L. Pu, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1457.
[42] T. J. Dickerson, N. N. Reed, K. D. Janda, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3325.
[43] M. Reggelin, M. Schultz, M. Holbach, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1614.
[44] M. Reggelin, S. Doerr, M. Klussmann, M. Schultz, M. Holbach, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5461.
[45] M. Reggelin, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, *45*, 1196.
[46] C. Bolm, A. Gerlach, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 741.
[47] H. S. Han, K. D. Janda, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1527.
[48] C. Bolm, C. L. Dinter, A. Seger, H. Hocker, J. Brozio, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5730.
[49] C. Bolm, C. Tanyeli, A. Grenz, Christian L. Dinter, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 649.
[50] S. R. Gilbertson, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6475.
[51] S. R. Gilbertson, X. Wang, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 434.
[52] S. R. Gilbertson, G. Chen, M. McLoughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4481.
[53] J. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. Sommerdijk, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4039.
[54] Y. Okamoto, T. Nakano, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 349.
[55] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013.
[56] Y. Ito, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880.
[57] R. J. M. Nolte, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 11.
[58] T. Sato, K. Terao, A. Teramoto, M. Fujiki, *Polymer* **2003**, *44*, 5477.
[59] M. Fujiki, J. R. Koe, K. Terao, T. Sato, A. Teramoto, J. Watanabe, *Polym. J.* **2003**, *35*, 297.
[60] E. Yashima, *Anal. Sci.* **2002**, *18*, 3.
[61] M. M. Green, N. C. Peterson, T. Sato, A. Teramoto, R. Cook, S. Lifson, *Science (Washington, D. C., U. S.)* **1995**, *268*, 1860.
[62] S. Mayer, R. Zentel, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1973.
[63] M. Hamburger, Dissertation, TU Darmstadt, **2009**.

[64] C. A. Müller, T. Hoffart, M. Holbach, M. Reggelin, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5375.
[65] T. Yamamoto, M. Suginome, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 539.
[66] T. Miyabe, Y. Hase, H. Iida, K. Maeda, E. Yashima, *Chirality* **2009**, *21*, 44.
[67] K. Maeda, K. Tanaka, K. Morino, E. Yashima, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6783.
[68] S. Ozaki, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 457.
[69] J. S. Nowick, D. L. Holmes, G. Noronha, E. M. Smith, T. M. Nguyen, S.-L. Huang, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3929.
[70] H. A. Staab, W. Benz, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 72.
[71] H. A. Staab, W. Benz, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 66.
[72] W. Mormann, G. Leukel, *Synthesis* **1988**, 990.
[73] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188.
[74] H. R. Kricheldorf, *Synthesis* **1972**, 551.
[75] P. A. S. Smith, *Org. React.* **1946**, *3*, 337.
[76] A. Gautier, *Ann. Chim. (Paris)* **1869**, *17*, 228.
[77] H. Feuer, H. Rubinstein, A. T. Nielsen, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1107.
[78] H. W. Johnson, P. H. Daughhetee, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 246.
[79] D. Martin, A. Weise, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, *6*, 168.
[80] H. W. Johnson, H. C. Krutzsch, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1939.
[81] P. Molina, M. Alajarin, A. Arques, *Synthesis* **1982**, 596.
[82] V. E. Shashoua, W. Sweeney, R. Tietz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 866.
[83] V. E. Shashoua, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3156.
[84] Y. Okamoto, Y. Nagamura, K. Hatada, C. Khatri, M. M. Green, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5536.
[85] R. Mruk, R. Zentel, *Macromolecules* **2001**, *35*, 185.
[86] Y. Okamoto, M. Matsuda, T. Nakano, E. Yashima, *Polym. J.* **1993**, *25*, 391.
[87] A. J. Bur, L. J. Fetters, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 727.
[88] K. Maeda, M. Matsunaga, H. Yamada, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1997**, *29*, 333.
[89] K. Maeda, N. Yamamoto, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5924.
[90] K. Maeda, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 974.
[91] Y. Okamoto, M. Matsuda, T. Nakano, E. Yashima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 309.
[92] J. H. Ahn, Y. D. Shin, G. Y. Nath, S. Y. Park, M. S. Rahman, S. Samal, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4132.
[93] M. S. Rahman, H.-S. Yoo, M. Changez, J.-S. Lee, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3927.
[94] G. C. East, H. Furukawa, *Polymer* **1979**, *20*, 659.
[95] J. S. Lee, S. W. Ryu, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2085.
[96] Y. D. Shin, S. Y. Kim, J. H. Ahn, J. S. Lee, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2408.
[97] T. E. Patten, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5065.
[98] T. E. Patten, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1906.
[99] T. E. Patten, B. M. Novak, *Macromolecules* **1993**, *26*, 436.
[100] K. Ute, T. Asai, Y. Fukunishi, K. Hatada, *Polym. J.* **1995**, *27*, 445.
[101] M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, J. V. Selinger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 3139.
[102] S. Lifson, M. M. Green, C. Andreola, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8850.

[103] M. N. Berger, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.* **1973**, *9*, 269
[104] J. A. Young, R. C. Cook, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3646.
[105] K. Maeda, Y. Okamoto, *Polym. J.* **1998**, *30*, 100.
[106] R. Cook, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1961.
[107] H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, C. Andreola, *Polymer* **1999**, *40*, 849.
[108] M. M. Green, R. A. Gross, C. Crosby, F. C. Schilling, *Macromolecules* **1987**, *20*, 992.
[109] M. Kuwata, H. Murakami, T. Norisuye, H. Fujita, *Macromolecules* **1984**, *17*, 2731.
[110] R. Cook, R. D. Johnson, C. G. Wade, D. J. O'Leary, B. Munoz, M. M. Green, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3454.
[111] U. Shmueli, W. Traub, K. Rosenheck, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1969**, *7*, 515.
[112] K. Maeda, Y. Okamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1046.
[113] Y. Iwakura, K. Uno, N. Kobayashi, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1968**, *6*, 1087.
[114] L. Lecomte, V. Desreux, *Polymer* **1975**, *16*, 765.
[115] M. M. Green, C. Khatri, N. C. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4941.
[116] C. A. Khatri, Y. Pavlova, M. M. Green, H. Morawetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6991.
[117] M. Goodman, S. Chen, *Macromolecules* **1970**, *3*, 398.
[118] M. M. Green, C. Andreola, B. Munoz, M. P. Reidy, K. Zero, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4063.
[119] K. Hino, K. Maeda, Y. Okamoto, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 361.
[120] M. M. Green, M. P. Reidy, R. D. Johnson, G. Darling, D. J. O'Leary, G. Willson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6452.
[121] H. Gu, Y. Nakamura, T. Sato, A. Teramoto, M. M. Green, S. K. Jha, C. Andreola, M. P. Reidy, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6362.
[122] S. K. Jha, K.-S. Cheon, M. M. Green, J. V. Selinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1665.
[123] M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang, S. Hoke, R. G. Cooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4181.
[124] S. H. Hoke, II, R. G. Cooks, B. Munoz, H. Chang, M. M. Green, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2955.
[125] J. V. Selinger, R. L. B. Selinger, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2488.
[126] K. S. Cheon, J. V. Selinger, M. M. Green, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 1482.
[127] K. Tang, M. M. Green, K. S. Cheon, J. V. Selinger, B. A. Garetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7313.
[128] A. K. Möller, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2009**.
[129] V. Petersen, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2007**.
[130] P. Viehmann, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2010**.
[131] J. Schilling, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2010**.
[132] N.-C. Meyer, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2010**.
[133] V. Petersen, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2010**.
[134] S. Dörr, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2003**.
[135] M. Klußmann, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2004**.

[136] Y. Okamoto, H. Mohri, Motoshiishikura, K. Hatada, H. Yuki, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1986**, *74*, 125.
[137] Y. Okamoto, H. Mohri, T. Nakano, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5952.
[138] K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 26.
[139] D. Seebach, U. Groscaronelj, D. M. Badine, W. B. Schweizer, A. K. Beck, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 1999.
[140] S. Bertelsen, K. A. Jorgensen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2178.
[141] T. Hintermann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 2093.
[142] H. Pellissier, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10279.
[143] D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 92.
[144] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932.
[145] K. Toriumi, T. Ito, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, *38*, 807.
[146] R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7117.
[147] D. Seebach, A. K. Beck, B. Schmidt, Y. M. Wang, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4363.
[148] K. Mikami, K. Aikawa, Y. Yusa, J. J. Jodry, M. Yamanaka, *Synlett* **2002**, 1561.
[149] G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5384.
[150] M. T. Reetz, T. Neugebauer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 179.
[151] A. Börner, *Phosphorus Ligands in Asymmetric Catalysis - Synthesis and Applications*, 1 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
[152] David S. Surry, Stephen L. Buchwald, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6338.
[153] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, Wilkinso.G, *J. Chem. Soc. (A), Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 1711.
[154] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445.
[155] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1968**, *7*, 942.
[156] W. S. Knowles, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998.
[157] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.
[158] W. S. Knowles, B. D. Vineyard, M. J. Sabacky, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1972**, 10.
[159] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946.
[160] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345.
[161] K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024.
[162] The Nobel Foundation http://nobelprize.org/nobel_prizes/lists/all/all_laureates_c.html, **2009**.
[163] T. Kamikawa, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3455.
[164] H. B. Kagan, P. Dang Tuan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429.
[165] M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262.
[166] A. Marinetti, A. Voituriez, *Synlett* **2010**, 174.
[167] M. E. Krafft, T. F. N. Haxell, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10168.
[168] D. Tejedor, A. Santos-Expósito, G. Méndez-Abt, C. Ruiz-Pérez, F. García-Tellado, *Synlett* **2009**, *2009*, 1223.
[169] C. A. Evans, S. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12394.
[170] G. Buono, O. Chiodi, M. Wills, *Synlett* **1999**, *1999*, 377.

[171] X.-F. Zhu, J. Lan, O. Kwon, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4716.
[172] D. J. Wallace, R. L. Sidda, R. A. Reamer, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1051.
[173] Y. K. Chung, G. C. Fu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2225.
[174] R. P. Wurz, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12234.
[175] M. Sampath, T. P. Loh, *Chem. Commun.* **2009**, 1568.
[176] A. A. Ibrahim, G. D. Harzmann, N. J. Kerrigan, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1777.
[177] M. Shi, L.-H. Chen, *Chem. Commun.* **2003**, 1310.
[178] K. Matsui, S. Takizawa, H. Sasai, *Synlett* **2006**, *2006*, 761.
[179] T. Akiyama, J. Itoh, K. Fuchibe, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 999.
[180] S. J. Connon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3909.
[181] M. Terada, *Chem. Commun.* **2008**, 4097.
[182] G. Adair, S. Mukherjee, B. List, *Aldrichim. Acta* **2008**, *41*, 31.
[183] M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, T. Theissmann, M. Bolte, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3781.
[184] S. Hoffmann, A. M. Seayad, B. List, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7424.
[185] C. Ogawa, H. Konishi, M. Sugiura, S. Kobayashi, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 446.
[186] M. Nakajima, S. Kotani, T. Ishizuka, S. Hashimoto, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 157.
[187] C. Ogawa, M. Sugiura, Sh, umacr, Kobayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6491.
[188] S. T. Liu, C. Y. Liu, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6079.
[189] Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 437.
[190] G. Dupont, R. Dulou, A. Duplessis-Kergomard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1949**, 314.
[191] M. R. Harnden, P. G. Wyatt, M. R. Boyd, D. Sutton, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 187.
[192] G. V. S. Reddy, G. V. Rao, R. V. K. Subramanyam, D. S. Iyengar, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2233.
[193] C. Stuebe, W. M. LeSuer, G. R. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3526.
[194] N. Zipf, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2005**.
[195] Um deutlich zu machen, welcher Initiator für die Polymerisation des entsprechenden Monomers verwendet wurde, wird der im Polymer verbleibende Initiatorteil an die Polymerbezeichnung angehängt (poly-**XX**Ini).
[196] M. Ohff, J. Holz, M. Quirmbach, A. Börner, *Synthesis* **1998**, *1998*, 1391.
[197] J. M. Brunel, B. Faure, M. Maffei, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 665.
[198] M. Berthod, A. Favre-Reguillon, J. Mohamad, G. Mignani, G. Docherty, M. Lemaire, *Synlett* **2007**, 1545.
[199] M. Berthod, G. Mignani, M. Lemaire, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1121.
[200] M. Berthod, C. Saluzzo, G. Mignani, M. Lemaire, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 639.
[201] Y. Uozumi, A. Tanahashi, S. Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945.
[202] G.-D. Zhu, M. A. Staeger, S. A. Boyd, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3345.
[203] F. Blume, S. Zemolka, T. Fey, R. Kranich, H. G. Schmalz, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 868.
[204] G. W. Kabalka, V. Namboodiri, L. Wang, *Chem. Commun.* **2001**, 775.
[205] F. Lam, M. Q. Feng, K. S. Chan, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8377.
[206] F. Lam, K. S. Chan, B. J. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6261.
[207] P. Lustenberger, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 2865.

[208] S. Harder, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. Duisenberg, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 143.
[209] H. F. Bettinger, M. Filthaus, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9750.
[210] M. T. Reetz, A. Gosberg, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2129.
[211] D. Quintard, M. Keller, B. Breit, *Synthesis* **2004**, 905.
[212] O. Baudoin, D. Guenard, F. Gueritte, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9268.
[213] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.
[214] M. G. Organ, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, C. Valente, *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 4749.
[215] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Aldrichimica Acta* **2006**, *39*, 97.
[216] J. R. Perkins, R. G. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3290.
[217] B. O. Ashburn, R. G. Carter, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 6737.
[218] B. O. Ashburn, R. G. Carter, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10220.
[219] B. O. Ashburn, R. G. Carter, L. N. Zakharov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9109.
[220] M. R. Naffziger, B. O. Ashburn, J. R. Perkins, R. G. Carter, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9857.
[221] B. O. Ashburn, R. G. Carter, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 255.
[222] B. O. Ashburn, R. G. Carter, L. N. Zakharov, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7305.
[223] B. O. Ashburn, L. K. Rathbone, E. H. Camp, R. G. Carter, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 856.
[224] T. Aoki, T. Kaneko, N. Maruyama, A. Sumi, M. Takahashi, T. Sato, M. Teraguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6346.
[225] J. W. Bian, M. Van Wingerden, J. M. Ready, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7428.
[226] A. Arcadi, G. Bianchi, F. Marinelli, *Synthesis* **2004**, 610.
[227] B. Reif, M. Kock, R. Kerssebaum, H. Kang, W. Fenical, C. Griesinger, *J. Magn. Reson., Ser. A* **1996**, *118*, 282.
[228] S. A. Kozmin, V. H. Rawal, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5252.
[229] S. A. Kozmin, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7165.
[230] S. A. Kozmin, M. T. Green, V. H. Rawal, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8045.
[231] S. A. Kozmin, J. M. Janey, V. H. Rawal, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3039.
[232] Y. Huang, T. Iwama, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7843.
[233] S. A. Kozmin, T. Iwama, Y. Huang, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4628.
[234] Viresh H. R. Joji Hayashida, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4373.
[235] M. Dai, D. Sarlah, M. Yu, S. J. Danishefsky, G. O. Jones, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 645.
[236] S. A. Kozmin, S. He, V. H. Rawal, *Org. Synth.* **2002**, *78*, 152.
[237] J. E. Baldwin, P. A. Leber, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 36.
[238] a) Mit Hilfe von DFT-Untersuchungen auf der Basis von B3LYP/6-31G(d)- und B3LYP/6-311G(d,p)-Berechnungen (Gaussian 03) konnten für die Reaktion der phosphansubstituierten Acetylene **192** und **193** mit dem Danishefsky-Dien **189** bzw. dem Rawal-Dien **212** keine Übergangszustände für eine konzertierte [2+2]-Cycloaddition gefunden werden. Die Berechnungen von ionischen Intermediaten und deren Regioselektivität im Verlauf der formalen Cycloaddition wurden aufgrund größerer intrinsischer Fehler bei der

Behandlung geladener Zwischenstufen in kondensierter Phase nicht weiter verfolgt. b) J. A. Pople et al., Gaussian 03, Revision C.02 - Electronic Structure Program, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
[239] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7 ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
[240] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2 ed., Georg Thieme Verlag Stuttgart; New York, **1983**.
[241] R. Kadyrov, J. Heinicke, M. K. Kindermann, D. Heller, C. Fischer, R. Selke, A. K. Fischer, P. G. Jones, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1663.
[242] C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 935.
[243] R. Sakai, T. Satoh, R. Kakuchi, H. Kaga, T. Kakuchi, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3709.
[244] Y. D. Shin, J. H. Ahn, J. S. Lee, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1041.
[245] E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102.
[246] J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 745.
[247] M. Morimoto, K. Tamura, K. Nagai, E. Yashima, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1383.
[248] H. Onouchi, D. Kashiwagi, K. Hayashi, K. Maeda, E. Yashima, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5495.
[249] K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *118*, 8353.
[250] E. Yashima, K. Maeda, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3.
[251] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of laboratory chemicals*, 4 ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **2000**.
[252] E. Vedejs, D. A. Engler, J. E. Telschow, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 188.
[253] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
[254] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
[255] Y.-D. Shin, J.-H. Ahn, J.-S. Lee, *Polymer* **2001**, *42*, 7979.
[256] Freundlicherweise von Lena Arnold zur Verfügung gestellt.
[257] Freundlicherweise von Anna Karina Möller zur Verfügung gestellt.
[258] R. D. Johnston, C. R. Marston, P. E. Krieger, G. L. Goe, *Synthesis* **1988**, *1988*, 393.
[259] P. Baret, V. Beaujolais, C. Beguin, D. Gaude, J. L. Pierre, G. Serratrice, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 613.

Nina Brigitte Zipf

Osannstraße 4
64285 Darmstadt

Darmstadt, den 1. Oktober 2010

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Nina Brigitte Zipf

Osannstraße 4
64285 Darmstadt

Darmstadt, den 1. Oktober 2010

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Nina Brigitte Zipf
Anschrift	Osannstraße 4 64285 Darmstadt
E-Mail	nz@punk.oc.chemie.tu-darmstadt.de
Geburtsdatum	29. August 1980
Geburtsort	Groß-Gerau
Nationalität	deutsch

Schulbildung

08/1986 – 07/1990	Grundschule Braunshardt, Weiterstadt
08/1990 – 06/1999	Prälat-Diehl-Schule, Gymnasium Groß-Gerau Abschluss mit Abitur in den Fächern Mathematik, Chemie, Musik und Religion

Studium

10/1999 – 03/2005	Technische Universität Darmstadt, Darmstadt Studium der Chemie (Diplom), Abschluss mit Diplomprüfungen in den Fächern Anorganische, Organische, Physikalische und Technische Chemie
09/2001 – 08/2002	École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, Schweiz Erasmus-Aufenthalt
09/2004 – 03/2005	Technische Universität Darmstadt, Darmstadt Diplomarbeit unter Betreuung von Prof. Dr. M. Reggelin zum Thema: „Studien zur Synthese bidentat phosphanfunktionalisierter helikal chiraler Polyisocyanate“ Abschluss: Diplom–Ingenieurin (Chemie)
seit 04/2005	Technische Universität Darmstadt, Darmstadt Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Reggelin zum Thema: „Studien zur Synthese phosphanfunktionalisierter helikal chiraler Polyisocyanate als Organokatalysatoren“ im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms SPP1179 „Organokatalyse“

Darmstadt, den 1. Oktober 2010

Posterpräsentationen

Heidelberg Forum of Molecular Catalysis 2009 in Heidelberg
Helically Chiral Polymers as Organocatalysts
M. Hamburger, N.-C. Meyer, A. K. Möller, V. Petersen, J. Scholz, N. B. Zipf, M. Reggelin

ORCHEM 2008 in Weimar
Polyisocyanates as Potential Organocatalysts
A. K. Möller, N. Zipf, Michael Reggelin

2. Berichtskolloquium SPP1179 2007 in Berlin
Organocatalysis near tropos axes attached to helically chiral polymers
M. Hamburger, A. K. Möller, J. Scholz, N. Zipf, M. Reggelin

GDCh-Wissenschaftsforum 2007 in Ulm
Towards organocatalytic applications of polyisocyanates
A. K. Möller, N. Zipf, M. Reggelin

Heidelberg Forum of Molecular Catalysis 2007 in Heidelberg
Towards organocatalytic applications of polyisocyanates
A. K. Möller, N. Zipf, M. Reggelin

1. Berichtskolloquium SPP1179 2006 in Mülheim
From helices to catalysis: Chiral polymers as Organocatalysts
M. Reggelin, M. Hamburger, A. K. Möller, N. Zipf

Antragskolloquium SPP1179 2004 in Mülheim
Helically chiral polyisocyanates and polyquinoxalines as Organocatalysts
M. Reggelin, M. Hamburger, A. K. Möller, N. Zipf